

明 細 書

可逆性多色記録媒体、及びこれを用いた記録方法

5

技術分野

本発明は画像またはデータを記録するための可逆性多色記録媒体、及びこれを用いた記録方法に関わる。

10 背景技術

近年、地球環境的な見地から、リライタブル記録技術の必要性が強く認識されている。コンピュータのネットワーク技術、通信技術、OA機器、記録メディア、記憶メディア等の進歩を背景としてオフィスや家庭でのペーパーレス化が進んでいる。

15 印刷物に替わる表示媒体のひとつである、熱により可逆的に情報の記録や消去が可能な記録媒体、いわゆる可逆性感熱記録媒体は、各種プリペイドカード、ポイントカード、クレジットカード、ICカード等の普及に伴い、残額やその他の記録情報等の可視化、可読化の用途において実用化されており、さらには、複写機およびプリンター用途においても実用化されつつある。

上記のような可逆性感熱記録媒体及びこれを用いた記録方法に関しては、従来においても各種提案がなされている（例えば、特開平2-188293号公報、特開平2-188294
25 号公報、特開平5-124360号公報、特開平7-108761号公報、特開平7-188294号公報参照。）。

これらは、ロイコ染料タイプ、すなわち樹脂母材中に電子供与性呈色性化合物であるロイコ染料と、顕・減色剤とが分散された記録層を有する記録媒体、及びこれを用いた記録方法に関するものである。

- 5 これらにおいて、顕・減色剤としては、ロイコ染料を発色させる酸性基と、発色したロイコ染料を消色させる塩基性基を有する両性化合物、または長鎖アルキルをもつフェノール化合物等が用いられている。この記録媒体及び記録方法は、ロイコ染料自体の発色を利用するため、低分子分散タイプに比較してコントラスト、視認性が良好であり、近年広く実用化されつつある。
- 10

しかしながら上記各特許文献により開示されている従来技術においては、母材の材料の色すなわち地肌の色と、熱により変色した色の2種類の色のみしか表現することができず、近年

15

においては、視認性やファッション性向上のために、多色画像の表示や各種データを色識別して記録したりすることへの要求が非常に高まっている。

これに対し、上記従来方法を応用し、かつ多色画像の表示を行う記録方法が種々提案されている。

- 20 例えば、多色に塗り分けられた層や粒子を、低分子分散タイプの記録層で可視化あるいは隠蔽することで、多色表示を行う記録媒体、及びこれを用いた記録方法が開示されている（特開平5-62189号公報、特開平8-80682号公報、特開2000-198275号公報参照。）。しかしこのような構成の記録媒体においては、記録層が下層の色を完全に隠蔽することはできず、母材の色が透けてしまい、高いコントラストが
- 25

得られなかった。

また、ロイコ染料を用いた可逆性感熱多色記録媒体について、その他の開示もなされているが（例えば、特開平 8 - 5 8 2 4 5 号公報、特開 2 0 0 0 - 2 5 3 3 8 号公報参照。）、これら
5 は面内に色相の異なる繰り返し単位を有するものであるため、各色相が実際に記録される面積比が小さくなり、記録した画像は非常に暗い、または薄い画像しか得ることはできないという問題を有している。

また、発色温度、消色温度、冷却速度等が異なるロイコ染料
10 を用いた記録層を分離、独立した状態で形成された構成の可逆性感熱多色記録媒体に関する開示もなされている（例えば、特開平 6 - 3 0 5 2 4 7 号公報、特開平 6 - 3 2 8 8 4 4 号公報、特開平 6 - 7 9 9 7 0 号公報、特開平 8 - 1 6 4 6 6 9 号公報、特開平 8 - 3 0 0 8 2 5 号公報、特開平 9 - 5 2 4 4 5 号公報、
15 特開平 1 1 - 1 3 8 9 9 7 号公報、特開 2 0 0 1 - 1 6 2 9 4 1 号公報、特開 2 0 0 2 - 5 9 6 5 4 号公報参照。）。

しかし、サーマルヘッド等の記録熱源による温度コントロールが困難な上、良好なコントラストが得られず、色のかぶりを避けられないという問題を有している。さらには、三色以上の
20 多色化をサーマルヘッド等による加熱温度及び／または加熱後の冷却速度の違いのみでコントロールするのは非常に困難である。

また、ロイコ染料を用いた記録層を、分離、独立した状態で形成した構成の可逆性感熱多色記録媒体において、レーザー光
25 の照射による光-熱変換により任意の記録層のみを加熱し、発色させる記録方法に関する開示もなされている（例えば、特開

2001-1645号公報参照。)。この方法によれば、光－熱変換層の波長選択性の効果により任意の記録層のみを発色させることができ、従来の可逆性多色記録媒体で特に問題とされていた色のかぶりを回避できる可能性がある。

- 5 しかしながら、適用する赤外線吸収剤の光吸収特性や、記録に用いるレーザー光の波長との関係、さらには記録層の積層順と照射するレーザー光との関係については何ら検討されておらず、未だ所望の色のみを鮮明に発色させ、色かぶりの問題を完全に解決するに至っておらず、記録感度については、更なる
- 10 向上が求められていた。

また、色の三原色以外の中間色については色再現性をさらに向上させることが求められており、鮮明なフルカラー表示を可能とした多色記録媒体についての要望が高まってきている。

- さらには、特開2001-1645号公報に開示されている
- 15 記録媒体においては、光－熱変換層(レーザー光の吸収層)が、バインダーを含有せずに有機溶剤に溶解した光吸収材料を被着させることにより形成することを好適なものとしているため、極めて広い波長領域においてレーザー光の吸収を有するようになっ
- 20 てしまい、表示精度が劣化するという欠点を有している。また、かかる方法において成膜されたレーザー光の吸収層は、可視域においても光吸収を有しているため、消去状態において記録層の透明性が劣化し、記録精度が悪化を招来するという問題も有している。

- 上述したように、多色感熱記録への要望は大きく、研究が盛
- 25 んに行われているが、今後においてより一層、記録特性の向上が望まれると考えられている。

そこで本発明においては、このような従来技術の問題に鑑みて、色かぶりが無く、明瞭な発消色及びコントラストを有し、かつ実用上良好な画像安定性を持ち、任意の色調を繰り返して発色・消去可能な、フルカラーの可逆性多色感熱記録媒体、及びこれをを用いた記録方法を提供することとした。

発明の開示

本発明においては、支持基板の面方向に、互いに発色色相の異なる可逆性感熱発色組成物を含む、第1～第nの記録層が、支持基板側から順次、分離・独立して形成された構成を有し、上記第1～第nの記録層は、それぞれ異なる波長域の近赤外光を吸収して発熱する光－熱変換組成物を含有しており、上記第1～第nの記録層の近赤外域における吸収ピーク波長を、それぞれ、 $\lambda_{\max 1}$ 、 $\lambda_{\max 2}$ 、 \dots 、 $\lambda_{\max n}$ としたとき、 $1500\text{ nm} > \lambda_{\max 1} > \lambda_{\max 2} > \dots > \lambda_{\max n} > 750\text{ nm}$ の関係性を有している可逆性多色記録媒体を提供する。

本発明の可逆性多色記録媒体の記録方法は、支持基板の面方向に、互いに発色色相の異なる可逆性感熱発色組成物を含む、第1～第nの記録層が、支持基板側から順次、分離・独立して形成された構成を有し、上記第1～第nの記録層は、それぞれ異なる波長域の近赤外光を吸収して発熱する光－熱変換組成物を含有しており、上記第1～第nの記録層の近赤外域における吸収ピーク波長を、それぞれ、 $\lambda_{\max 1}$ 、 $\lambda_{\max 2}$ 、 \dots 、 $\lambda_{\max n}$ としたとき、 $1500\text{ nm} > \lambda_{\max 1} > \lambda_{\max 2} > \dots > \lambda_{\max n} > 750\text{ nm}$ の関係性を有している可逆性多色記録媒体を用いて、発振中心波長（ λ_1 、 λ_2 、 \dots 、 λ_n ）が、それぞれ $750\text{ nm} \sim 1$

500nmの範囲にある、任意に選択された複数のレーザー光を照射することによって、記録または消去を行うものとする。

本発明によれば、複数積層されてなる記録層について、それぞれの吸収ピーク波長に関する特定を行い、かつ波長選択した赤外線を照射させるようにすることによって、所望の記録層を選択的に発熱させることができ、明瞭な発色状態と消色状態との変換が行われる。

図面の簡単な説明

10 図1は、本発明の可逆性多色記録媒体の一例の概略断面図を示す。

図2は、記録層の一例の概略構成図を示す。

図3は、記録層の他の一例の概略構成図を示す。

図4は、記録層の他の一例の概略構成図を示す。

15 図5は、記録層の他の一例の概略構成図を示す。

図6は、光-熱変換組成物を含有する層の吸収特性を示す。

図7は、本発明の可逆性多色記録媒体の他の一例の概略断面図を示す。

20 図8Aは、可逆性多色記録媒体の要部である積層された記録層の概略構成図を示す。

図8Bは、記録層ごとの吸収特性を示す。

図9Aは、可逆性多色記録媒体の要部である積層された記録層の概略構成図を示す。

図9Bは、記録層ごとの吸収特性を示す。

25 図10は、具体的な色素の吸収スペクトルを示す。

図11は、具体的な色素の吸収スペクトルを示す。

図 1 2 A は、可逆性多色記録媒体の要部である積層された記録層の概略構成図を示す。

図 1 2 B は、記録層ごとの吸収特性を示す。

図 1 3 A は、可逆性多色記録媒体の要部である積層された記録層の概略構成図を示す。

図 1 3 B は、記録層ごとの吸収特性を示す。

図 1 4 は、実施例 1 ～ 4、比較例 1 の記録媒体の各記録層の吸収特性を示す。

図 1 5 は、実施例 5 の記録媒体の各記録層の吸収特性を示す。

10 図 1 6 は、実施例 6 の記録媒体の各記録層の吸収特性を示す。

図 1 7 は、比較例 2 の記録媒体の各記録層の吸収特性を示す。

図 1 8 は、比較例 3 の記録媒体の各記録層の吸収特性を示す。

図 1 9 は、比較例 4 の記録媒体の各記録層の吸収特性を示す。

図 2 0 は、比較例 5 の記録媒体の各記録層の吸収特性を示す。

15 図 2 1 は、比較例 6 の記録媒体の各記録層の吸収特性を示す。

図 2 2 は、比較例 7 の記録媒体の各記録層の吸収特性を示す。

図 2 3 は、比較例 8 の記録媒体の各記録層の吸収特性を示す。

図 2 4 は、比較例 9 の記録媒体の各記録層の吸収特性を示す。

20 図 2 5 は、比較例 1 0 の記録媒体の各記録層の吸収特性を示す。

図 2 6 は、比較例 1 1 の記録媒体の各記録層の吸収特性を示す。

図 2 7 は、比較例 1 2 の記録媒体の各記録層の吸収特性を示す。

25

発明を実施するための最良の形態

以下、本発明の具体的な実施の形態について、図面を参照して説明するが、本発明の可逆性多色記録媒体およびその記録方法は、以下の例に限定されるものではない。

図 1 に本発明の可逆性多色記録媒体の一例の概略断面図を示す。

可逆性多色記録媒体 10 は、支持基板 1 上に、n 層（この例においては、三層）の記録層、すなわち第 1 の記録層 11、第 2 の記録層 12、及び第 3 の記録層 13 が、それぞれ断熱層 14、15 を介して積層されており、最上層に保護層 18 が形成された構成を有している。

支持基板 1 は、耐熱性に優れ、かつ平面方向の寸法安定性の高い材料であれば従来公知の材料を適宜使用することができる。例えばポリエステル、硬質塩化ビニル等の高分子材料の他、ガラス材料、ステンレス等の金属材料、あるいは紙等の材料から適宜選択できる。但しオーバーヘッドプロジェクター等の透過用途以外では、支持基板 1 は最終的に得られる可逆性多色記録媒体 10 に対して情報の記録を行った際の視認性の向上を図るため、白色、あるいは金属色を有する可視光に対する反射率の高い材料を適用することが好ましい。

第 1 ～ 第 3 の記録層 11 ～ 13 は、安定した繰り返し記録が可能な、消色状態と発色状態とを制御し得る可逆性感熱発色組成物と、それぞれが異なる波長域に吸収を有する光－熱変換組成物とを用いて形成されているものとする。

記録層 11 ～ 13 の構成は、図 2 に示すように、一の層中に可逆性感熱発色組成物 21 と光－熱変換組成物 22 とが混合された状態で含有されていてもよく、図 3 ～ 図 5 に示すように、

可逆性感熱発色組成物 2 1 と光－熱変換組成物 2 2 とが、互いに分離された状態となされていてよい。

可逆性感熱発色組成物 2 1 と光－熱変換組成物 2 2 とを、互いに分離された状態とするには、図 3 に示すように、可逆性感熱発色組成物 2 1 と光－熱変換組成物 2 2 とを、それぞれ互いに溶解しない樹脂バインダー中に含有させて混合する方法や、可逆性感熱発色組成物 2 1 、光－熱変換組成物 2 2 のいずれかを、例えばマイクロカプセル 2 3 中に封入して層中に含有させる方法が挙げられる。

また、図 4 、図 5 に示すように可逆性感熱発色組成物 2 1 、光－熱変換組成物 2 2 をそれぞれ含有する層を別個に積層形成してもよい。

可逆性感熱発色組成物 2 1 と光－熱変換組成物 2 2 とを分離することにより、例えば、可逆性感熱発色組成物 2 1 と光－熱変換組成物 2 2 とが材料的に互いに阻害反応を起こすような場合においても、本来目的とする記録層 1 1 ～ 1 3 の発色・消色機能を実現することができる。

第 1 ～第 3 の記録層 1 1 ～ 1 3 は、それぞれが発色する所望の色に応じ、所定の染料を用いて形成する。例えば第 1 ～第 3 の記録層 1 1 ～ 1 3 において、イエロー、シアン、マゼンダの三原色を発色するようにすれば、可逆性多色記録媒体 1 0 全体としてフルカラー画像の形成が可能になる。

上記可逆性感熱発色組成物 2 1 は、電子供与性を有する呈色性化合物、例えばロイコ染料と、電子受容性を有する顕・減色剤とを含有するものとする。ロイコ染料としては、既存の感圧紙、感熱紙用染料等を適用することができる。

一方、顕・減色剤としては、長鎖アルキル基を有する有機酸
(特開平 5-124360 号公報、特開平 7-108761 号
公報、特開平 7-188294 号公報、特開 2001-105
733 号公報、特開 2001-113829 号公報等に記載)
5 等を適用することができる。

第 1～第 3 の記録層 11～13 にそれぞれ含有されている
光-熱変換組成物 22 としては、それぞれが近赤外領域の異なる
波長域に吸収をもつ赤外線吸収色素を適用する。

図 1 の可逆性多色記録媒体 10 においては、第 1 の記録層 1
10 1 が波長 $\lambda_{\max 1}$ 近傍、第 2 の記録層 12 が波長 $\lambda_{\max 2}$ 近傍、第
3 の記録層 13 が波長 $\lambda_{\max 3}$ 近傍の赤外線を、それぞれ吸収し
て発熱する光-熱変換組成物を含有しているものとする。

但し、記録光としてレーザー光を適用するため波長範囲は 7
50 nm～1500 nm とし、後述するように、色かぶりを防
止し記録感度を向上させるため、上記各記録層に含有されてい
15 る光-熱変換組成物の吸収ピーク波長は、支持基板 1 側に形成
されている層が最も長波長であり、積層順に表層に向かうに従
って短波長となるものとする。すなわち、 $1500 \text{ nm} > \lambda_{\max 1} > \lambda_{\max 2} > \lambda_{\max 3} > 750 \text{ nm}$ であるものとする。

20 記録層 11～13 中に含有される光-熱変換組成物として
は、可視波長域にほとんど吸収がない近赤外線吸収色素が好適
であり、例えば、金属錯体系色素、ジイモニウム系染料、アミ
ニウム系染料、イミニウム塩系色素、フタロシアニン系色素、
ポリメチン系色素等が挙げられる。

25 なお、図 4 に示すように、可逆性感熱発色組成物を含有する
層 24 と、光-熱変換組成物を含有する層 25 を別個に積層形

成させて一の記録層 11 ~ 13 を形成する場合においては、光一熱変換組成物を含有する層 25 を、支持基板 1 側に形成することとし、可逆性感熱発色組成物を含有する層 24 を記録光入射面側に配置することが好ましい。

5 これは、ランバート・ベールの法則から、記録光 L の照射時、光一熱変換組成物を含有する層 25 は、記録光 L が入射される面側の方が、加熱により高温になるため、図 4 に示す層構成とすることにより、効率良く可逆性感熱発色組成物を含有する層 24 に熱が伝わるからである。

10 また、図 2 に示すように、可逆性感熱発色組成物 21 と光一熱変換組成物 22 とを混合して一の記録層中に含有させる構成の場合には、製造工程を簡略化できるという利点を有しており、また、図 3 ~ 図 5 に示すように、これらを分離、独立させて記録層を形成する場合には、これら組成物間における化学反
15 応による劣化を防止することができるという利点を有する。

 なお、図 4 及び図 5 に示すように、可逆性感熱発色組成物 21 と光一熱変換組成物 22 とを含有する層 24、25 を、それぞれ分離独立した状態で積層形成する場合には、光一熱変換組成物 22 を所定の樹脂バインダー等に均一に溶解させた状態
20 とすることが望ましい。

 これは、樹脂バインダーを用いずに光一熱変換組成物 22、すなわち赤外線吸収色素を結晶状態や薄膜状態として層を構成させると、色素の凝集や二量化により、近赤外域における吸収スペクトルがつぶれてしまい、好ましい光吸収特性を得るこ
25 とができないためである。

 具体的に、赤外線吸収色素の一例としてシアニン色素を用い

た場合の光吸収特性について、図 6 を参照して説明する。

曲線 3 1 は、樹脂バインダー中にシアニン色素を溶解させて層を形成した場合の吸収特性を示し、曲線 3 2 は、シアニン色素を有機溶剤中に溶解させて塗布しその後有機溶媒を蒸発させ薄膜状態として層を形成した場合の吸収特性を示す。

これらを比較すると、曲線 3 1 に示すように、樹脂バインダー中に色素を溶解させた場合には、極めて急峻な光吸収特性が得られたが、曲線 3 2 に示すように、シアニン色素を薄層状態とした場合には、広い波長領域において高い吸収を有しているため、色かぶりを生じて鮮明な記録を行うことができず、また可視領域にも吸収を有しているため、消去状態においても十分な透明性が得られないという不都合が生じた。

また、所望の記録層のみを発色させるため、光－熱変換組成物の吸収帯が狭く、互いに重なり合わない材料の組み合わせを選択する。記録層の色かぶりを効果的に回避するために、光－熱変換組成物としては、シアニン、スクアリリウム、クロコニウム系等のポリメチン系色素、またはフタロシアニン、ナフタロシアニン系色素を主成分とした有機色素が好適である。

但し、支持基板 1 に最も近い第 1 の記録層 1 1 においては、これよりも上層の記録層を透過する波長の光に吸収を有していればよい。また、必ずしも吸収帯の狭い上記有機色素を用いなくてもよい。

また、第 1 ～ 第 3 の記録層 1 1 ～ 1 3 中には、例えば光－熱変換組成物の劣化を防止するための各種添加剤を含有させてもよい。例えば、光－熱変換組成物としてポリメチン系色素を適用する場合には、添加剤として、金属錯体系色素、ジイモニ

ウム塩系色素、アミニウム塩系色素、イミニウム塩系色素等を添加させることが望ましい。

記録層 1 1 ~ 1 3 形成用の樹脂としては、例えばポリ塩化ビニル、ポリ酢酸ビニル、塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体、エチルセルロース、ポリスチレン、スチレン系共重合体、フェノキシ樹脂、ポリエステル、芳香族ポリエステル、ポリウレタン、ポリカーボネート、ポリアクリル酸エステル、ポリメタクリル酸エステル、アクリル酸系共重合体、マレイン酸系重合体、ポリビニルアルコール、変性ポリビニルアルコール、ヒドロキシエチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、デンプン等が挙げられる。これらの樹脂に必要な応じて紫外線吸収剤、酸化防止剤等の各種添加剤を併用してもよい。

次に、第 1 ~ 第 3 の記録層 1 1 ~ 1 3 の形成方法について説明する。

15 先ず、図 2 に示したような構成の場合には、上記ロイコ染料、顕・減色剤よりなる可逆性感熱発色組成物、光-熱変換組成物、及び各種添加剤を、所定の樹脂中に溶解あるいは分散させて塗料を作製し、これを所定の面上に塗布することによって記録層 1 1 ~ 1 3 が形成される。

20 第 1 ~ 第 3 の記録層 1 1 ~ 1 3 は、膜厚 1 ~ 1 5 μm 程度に形成することが望ましく、さらには 1 . 5 ~ 8 μm 程度が好ましい。これらの膜厚が薄すぎると十分な発色濃度が得られず、逆に厚過ぎると記録層の熱容量が大きくなることによって記録感度すなわち発色性や、消色性が劣化するためである。

25 図 3 に示したような構成の場合には、例えば、ロイコ染料、顕・減色剤及び各種添加剤と、光-熱変換組成物とを、それぞ

れ相溶性を有さない樹脂中に溶解するか、あるいは光－熱変換組成物をマイクロカプセルに封入させ、所定の溶媒を用いてこれらを混合した塗料を作製し、これを塗布することによって形成することができる。

5 図4、図5に示したような構成の場合には、光－熱変換組成物22を溶媒を用いて樹脂中に溶解させて塗料を塗布し、続いて、ロイコ染料、顕・減色剤、各種添加剤を、溶媒を用いて樹脂中に溶解あるいは分散させて作製した塗料を所定の面上に塗布することによって形成することができる。

10 このとき、互いの層24、25を構成する樹脂として互いに相溶性を有さないものを選定して用いるか、最初に塗布した層を熱あるいは光により硬化させた後に上層を形成することによって層間の混合を防ぐようにすることが望ましい。

第1の記録層11と第2の記録層12との間、第2の記録層12と第3の記録層13との間には、それぞれ透光性の断熱層14、15を形成することが望ましい。これによって隣接する記録層の熱が伝導してしまうことが回避され、いわゆる色かぶりの発生を防止する効果が得られる。

断熱層14、15は、従来公知の透光性のポリマーを用いて
20 形成することができる。例えばポリ塩化ビニル、ポリ酢酸ビニル、塩化ビニル－酢酸ビニル共重合体、エチルセルロース、ポリスチレン、スチレン系共重合体、フェノキシ樹脂、ポリエステル、芳香族ポリエステル、ポリウレタン、ポリカーボネート、
25 ポリアクリル酸エステル、ポリメタクリル酸エステル、アクリル酸系共重合体、マレイン酸系重合体、ポリビニルアルコール、変性ポリビニルアルコール、ヒドロキシエチルセルロース、カ

ルボキシメチルセルロース、デンプン等が挙げられる。これらのポリマーには必要に応じて紫外線吸収剤等の各種添加剤を併用してもよい。

また、断熱層 14、15 としては透光性の無機膜を適用することもできる。例えば、多孔質のシリカ、アルミナ、チタニア、カーボン、またはこれらの複合体等を適用すると熱伝導率の低減化が図られ好ましい。これらは、液層から膜形成できるゾーグル法によって形成することができる。

断熱層 14、15 は、膜厚 5 ~ 100 μm 程度に形成することが望ましく、さらには 10 ~ 50 μm 程度が好ましい。断熱層の膜厚が薄すぎると十分な断熱効果が得られず、膜厚が厚すぎると、後述する記録媒体全体を均一加熱する際に熱伝導性が劣化したり、透光性が低下したりするためである。

なお、特開 2001-1645 号公報に記載されているように、断熱層として空気層を用いると、各記録層間の断熱には効果的であるが、後述するように、記録媒体全体を均一に加熱し、情報を消去する際に下層に形成されている記録層にまで熱が伝わりにくくなるという不都合がある。これにより、消去到時間がかったり、高温での加熱が必要になったりして、媒体やその基材を劣化させてしまうおそれがある。

さらに、媒体曲げや圧力などに対する機械的強度が低下するおそれもある。また、同公報に記載されているように、記録層間にスペーサーを介して空気断熱層を形成した場合は、スペーサーがある位置と無い部分とでは、極端に記録の感度が異なるようになるため、情報を記録する際にムラや抜けなどの欠陥ができてしまうという不都合が生じる。

保護層 18 は、従来公知の紫外線硬化性樹脂や熱硬化性樹脂を用いて形成することができ、膜厚は 0.5 ~ 50 μm 程度とすることが望ましい。

保護層 18 の膜厚が薄すぎると十分な保護効果が得られず、
5 厚すぎると伝熱しにくくなるという不都合が生じるためである。

次に、図 1 に示した可逆性多色記録媒体 10 を用いて、多色記録、及び消去を行う原理について、詳細に説明する。

10 先ず、各記録層が消色する程度の温度、例えば 120 $^{\circ}\text{C}$ 程度の温度で全面加熱し、第 1 ~ 第 3 の記録層 11 ~ 13 を予め消色状態にしておく。すなわちこの状態においては、支持基板 1 の色が露出している状態となっているものとする。次に可逆性多色記録媒体 10 の任意の部分に、波長及び出力を任意に選択した赤外線を半導体レーザー等により照射する。

15 例えば第 1 の記録層 11 を発色させる場合には、波長 λ_{max1} 付近の赤外線を第 1 の記録層 11 が発色温度に達する程度のエネルギーで照射し、光-熱変換組成物を発熱させて、電子供与性呈色化合物と電子受容性顕・減色剤との間の発色反応を起こさせ、照射部分を発色させる。

20 同様に、第 2 の記録層 12 及び第 3 の記録層 13 についても、それぞれ波長 λ_{max2} 、 λ_{max3} 付近のレーザー光を、対応する記録層が発色温度に達する程度のエネルギーで照射して、それぞれの光-熱変換組成物を発熱させ、照射部分を発色させる。

25 このようにして可逆性多色記録媒体 10 の任意の部分を、所望の色相に発色させることができる。このとき、発振波長帯が異なるレーザー光源を、光-熱変換材料を含む記録層の数と同

数使用することにより、すべての色相の記録が可能となる。

さらに可逆性多色記録媒体 10 の同位置に、複数の波長のレーザー光を照射することにより、対応する記録層の発色色相の混合色が得られる。このとき、照射するレーザー光のエネルギーを調整することにより、混合色の色調についても表示可能となる。すなわち各記録層において、それぞれイエロー、シアン、マゼンダに発色するように設定すれば、上記の方法を採ることにより、可逆性多色記録媒体 10 の任意の部分にフルカラーの画像や種々の情報を記録することができる。

- 10 また、上記のようにして発色させた記録層において、第 1 ～ 第 3 の記録層 11 ～ 13 が消色する程度の温度、例えば 120℃ に一様に加熱することにより、記録情報や画像を消去することができ、繰り返し記録を行うことができる。

- 15 本発明の可逆性多色記録媒体は、図 1 に示した構成に限定されるものではなく、例えば、図 7 に示すように、第 1 ～ 第 3 の記録層の上層に、さらに第 1 ～ 第 3 の記録層とは発色色相の異なる可逆性感熱発色組成物を含有する上層記録層 17 を形成してもよい。

- 20 なお、この上層記録層 17 は、光－熱変換組成物を含有させないものとしてもよい。この場合には、例えばサーマルヘッド等による接触型の熱源を用いることにより、情報の記録及び消去を行うことができる。

- 25 また、本発明の可逆性多色記録媒体は、記録層の数に特に制限はないが、層数が多くなると作製工程が複雑化したり、下層の記録感度が低下して可視域の視認成が低下したりする等の問題が生じる。このような問題に鑑み、かつフルカラー表示を

行うためにはイエロー、シアン、マゼンダの三原色が発色できればよいことを考慮すれば、必ずしも三層よりも多層にする必要はない。

但し、表示画像の明瞭性を向上させるためには、ブラックに
5 発色する記録層を付加させることが望ましい。すなわち、記録層の数は2～4層が好適である。

また、記録層を二層とした場合の好ましい実施形態としては、視認性の良いブラック、ブルー、レッド等のうちの二色を組み合わせさせた構成のものが挙げられる。

10 記録層を三層とした場合の好ましい実施形態としては、イエロー、シアン、マゼンダの三原色によるフルカラー記録可能構成としたものが挙げられる。

記録層が4層の場合には、イエロー、シアン、マゼンダと、ブラックに発色可能な記録層による構成が考えられる。例えば、
15 図7に示すように、断熱層16を介して最上層に第4の記録層17を設け、この第4の記録層を、光-熱変換材料を含有しないブラックに発色する記録層であるものとすることにより、フルカラー画像の視認性の向上を図ることができる。

また、照射レーザー光と、サーマルヘッドとを別途使い分けることにより、場合に応じて下層三層によるフルカラー画像と、
20 サーマルプリンターによる黒色記録等を使い分けることもできる。

次に、高感度記録を実現するために記録層に含有される光-熱変換組成物に要求される光学特性について説明する。

25 本発明の可逆性多色記録媒体は、記録光として近赤外域のレーザー光（波長750～1500nm）を適用する。光を熱に

変換するためには、光－熱変換組成物がその光の波長域で吸収を持たなくてはならない。

記録光として可視域の光を採用した場合は、可視域に吸収をもつ光－熱変換組成物を用いることとなる。その結果、可逆性
5 感熱発色組成物が、消色状態とした場合においても媒体自体が着色しているため視認性が著しく低下する。

例えば、特開 2 0 0 1－1 6 4 5 号公報の実施例に示されているように、可視域である 6 5 5 n m に吸収を持つ色素を光－熱変換組成物に使用した場合、消去状態の記録媒体は赤領域の
10 光を吸収し、その結果、地肌の色が青や緑、水色になってしまい視認性が著しく低下する。

これに対し、本発明のように記録光として近赤外域の光を適用すると、可視域にほとんど吸収を持たない光－熱変換組成物を適用することが可能となるので極めて優れた視認性が得ら
15 れるようになる。またこの場合、記録に用いる光源として、低コスト、小サイズ、高速変調、高出力などの面で優れている半導体レーザーを使用することができるという利点も有している。

工業的に特に多く生産されている高出力半導体レーザーとしては、発振波長が 7 8 0～8 1 0 n m、8 3 0 n m、8 5 0
20 ～8 7 0 n m、9 1 0～9 2 0 n m、9 3 0～9 4 0 n m、9 8 0 n m、1 0 1 0～1 0 6 0 n m、1 4 7 0 n m 付近のものがある。従って、記録に用いるレーザー光をこれらの波長の中から選択することが好ましい。

25 本発明の可逆性多色記録媒体において、記録層に含有される可逆感熱発色組成物は、その消色状態においては、理論的に可

視域でほぼ無色透明である。

しかし、実際には記録層中に含有されている光－熱変換組成物は、可視域においてわずかながら吸収を持っている。

本発明の可逆性多色記録媒体において、最も効果が発揮され
5 ると思われるフルカラー画像記録を行うためには、消去状態における記録媒体の明るさ、すなわち地肌の反射率がきわめて重要な要素となる。

上述したことに鑑みて、本発明の可逆性多色記録媒体の消色状態において、可視域の各発色ピーク波長における地肌の反射濃度について検討を行ったところ、この地肌の反射濃度が0.
10 6以下となるように各光－熱変換組成物の吸収特性、使用量等を調整することにより、記録媒体全体として優れた視認性、各発色のコントラストを確保することができると確められた。

例えば、図1に示したような三層構成の可逆性多色記録媒体において、上層からイエロー（発色ピーク波長460nm）、マゼンタ（発色ピーク波長550nm）、シアン（発色ピーク波長620nm）に発色する記録層が形成されているものとした場合には、460nm、550nm、620nmの各波長に
20 おいて地肌の反射濃度が0.6以下であることが好ましい。
次に、各記録層の光－熱変換組成物の吸収特性について説明する。

図8A、Bに、光－熱変換組成物の吸収特性の模式的概略図を示す。なお、図8Aは、三層構造の可逆性多色記録媒体の記録層のみを示した概略構成図であるものとし、図8Bは、各記録層の吸収特性に対応しているものとする。
25

図 8 A、B に示すように、各記録層 1 1 ~ 1 3 に対応する光
— 熱変換組成物の光吸収帯が、適用するレーザー光 L 1、L 2、
L 3 の波長間隔よりも充分狭い場合は、各波長のレーザー光に
よって、それぞれの記録層 1 1 ~ 1 3 を独立に発色させ、記録
5 を行うことが可能となり、色かぶりが生じない。

これに対し、図 9 A の可逆性多色記録媒体の概略構成図、及
び図 9 B の各記録層の吸収特性に示すように、各記録層 1 1 ~
1 3 に対応する光—熱変換組成物の吸収帯が、記録に用いるレ
ーザー光 L 1、L 2、L 3 の波長間隔と比較して広い場合は、最
10 上層以外の記録層、例えば図 9 A の第 2 の記録層 1 2 を記録す
る際に、第 3 の記録層 1 3 においてレーザー光 L 2 が吸収され
てしまうため、第 2 の記録層 1 2 のみを効率よく加熱すること
ができない。また、L 2 の光で第 3 の記録層 1 3 を発色させて
しまい、色かぶりを生じてしまう。

15 同様に、図 9 A の第 1 の記録層 1 1 を記録する場合も、上層
でレーザー光が吸収されてしまい、効率よく記録することがで
ず、さらには色かぶりが起こる。

従って、少なくとも第 1 の記録層 1 1 を除く、他の記録層に
対応する光—熱変換組成物の吸収帯は、記録に用いるレーザー
20 光の波長間隔に対して狭くなるように選定することが必要で
ある。

上述したことから、支持基板 1 側を基準として、第 n 番目に
積層形成されている記録層に含有されている光—熱変換組成
物に要求される波長 λ の近赤外域における吸収特性 $A_{b s . n}$
25 (λ) は、この記録層よりも支持基板側に形成されている記録
層、すなわち第 1、2、…、(n - 1) 番目の記録層を記録す

るためのレーザー光（波長＝ λ_1 、 λ_2 、 \dots 、 λ_{n-1} ）の吸光度が低いことであり、実用上、吸光度が0.2未満であれば、十分に目的とする記録層に入射光を到達させることができることが確認された。

5 一方、この吸光度が0.2以上になると、下層に到達するレーザー光の光量が極端に減少してしまい記録感度が著しく低下し、また、第1～第 $(n-1)$ 番目の記録層を記録する際に、第 n 番目の記録層が着色し、色かぶりが生じるという不都合が生じる。

10 すなわち、 $N=2, 3, \dots, n$ として、 $Abs. N(\lambda_{N-1})$ 、 \dots 、 $Abs. N(\lambda_2)$ 、 $Abs. N(\lambda_1) < 0.2$ であることが望ましい。

図10、図11に、光－熱変換組成物として具体的な色素を挙げ、これらの吸収スペクトルを示した。

15 図から明らかなように、實際上、可視域の吸収が極めて小さく、近赤外域に吸収を持つ色素については、図8Bのような記録層ごとに完全に吸収波長が分かれた状態とすることができる極めて吸収帯が狭い色素は未だ見いだされていない。そのため、色かぶりがなく、高感度な記録を行うためには、近赤外吸
20 収色素の使用に関しての工夫が必要であると言える。

図10に示すように、フタロシアニン系色素、ナフタロシアニン系色素や、シアニン系色素、スクアリリウム系色素、クロコニウム系色素等は、吸収ピークより長波長側の吸収帯は非常に狭く、記録媒体用の光－熱変換組成物として好適であると言
25 える。しかし一方において、短波長側は、なだらかな吸収が存在していて好ましくない。

しかしながら、図 1 2 A、B に示すように、少なくとも第 1 の記録層 1 1 以外の、これよりも上層に形成されている記録層中の光-熱変換組成物として、図 1 0 に示すような、吸収ピークより長波長側の吸収帯は非常に狭い吸収特性をもつ色素を使用し、なおかつ各記録層の吸収ピーク波長が、支持基板の近くに形成されている層が最も長波長であり、積層順に従って短波長となるように、すなわち $\lambda_{\max 1} > \lambda_{\max 2} > \dots > \lambda_{\max n}$ となるようにすることにより、色かぶりを効果的に回避することができる。

図 1 2 に示すように、第 1 の記録層 1 1 に記録を行う際には、波長 λ_1 のレーザー光 L 1 を照射することになるが、第 2、第 3 の記録層 1 2、1 3 においては、吸収ピークより長波長側の吸収帯は非常に狭く選定されているので、 λ_1 のレーザー光は、第 2、3 の記録層 1 2、1 3 においてほとんど吸収されない。よって色かぶりがなく、効率の良い記録が可能となる。

第 2 の記録層 1 2 に記録を行う際には、波長 λ_2 のレーザー光 L 2 を照射することになるが、波長 λ_2 のレーザー光は第 3 の記録層 1 3 によってほとんど吸収されないので、効率の良い記録が可能である。また、波長 λ_2 のレーザー光を第 2 の記録層 1 2 でほとんど吸収されるように設定しておけば、第 1 の記録層 1 1 にまで到達することがなく、色かぶりが生じるおそれがない。

同様に、第 3 の記録層 1 3 に記録を行うために、波長 λ_3 のレーザー光を照射するときには、波長 λ_3 のレーザー光が第 3 の記録層 1 3 でほとんど吸収されるように設定しておけば、第 2、第 1 の記録層まで到達することがないので、色かぶりが生

じるおそれがない。

一方、図 1 2 A、B に示した記録層 1 1 ~ 1 3 の積層順序とは逆に、図 1 3 A、B に示すように、記録層の積層順を反対に、すなわち吸収ピーク波長が短波長側にある記録層を下層側に
5 形成した場合 ($\lambda_{\max 1} < \lambda_{\max 2} < \dots < \lambda_{\max n}$ とした場合) には、記録に用いるレーザー光が、対応する記録層に到達するまでに上層に形成されている記録層において吸収されてしまうため、色かぶりが生じ、下層に形成されている記録層の記録感度が低下する。

10 上述したように、第 3 の記録層 1 3 を記録するために、記録媒体に対して波長 λ_3 のレーザー光を照射したときには、第 3 の記録層 1 3 に含有されている光-熱変換組成物による波長 λ_3 の光の吸収が充分に行われないと、第 3 の記録層 1 3 を透過した波長 λ_3 の光が、第 2 の記録層 1 2、さらには第 1 の記録層 1 1 にまで到達してしまい、これらの記録層を発色させて
15 色かぶりを生じ、記録効率が悪化する。同様のことが他の記録層に含まれる光-熱変換組成物による吸収特性についても成立する。

また、下層の記録層に到達しないように上層の記録層の吸光度を大きくするために、光-熱変換組成物 (色素) を多量に添加すると、この記録層において可視域の光の吸収が顕著となっ
20 てしまい、記録媒体の視認性の低下を招来する。

上述したことから、明瞭で確実な記録を実現し、かつ視認性の低下を回避するためには、記録層の吸光度を所定の範囲に特定
25 することが必要であることを見出した。

実用上の観点から、支持基板 1 を基準として第 N 番目に積層

形成されている記録層の記録に用いるレーザー光の波長 λ_N における、この記録層に含まれる光-熱変換組成物による吸光度 $Abs.N(\lambda_N)$ は、 $1.5 > Abs.N(\lambda_N) > 0.6$ ($N = 2, \dots, n$) とすることが望ましいことを見出した。

5 この理由について以下に説明する。まず、所定の記録層の記録波長における吸光度が0.6以下になると、記録効率が実用上悪く、かつ記録光のうち25%程度の光が、その下層の記録層に到達してしまい、色かぶりが生じるおそれがある。

一方、所定の記録層の記録波長における吸光度を、1.5以上にもなるように高めると、かかる記録層において吸収をもつ
10 光の波長幅が広くなりすぎてしまい、それよりも下層の記録層を記録するための光をも多く吸収してしまい、照射光のロスを生じる。

また、例えばシアニン色素を光-熱変換組成物として適用するとすれば、記録用の近赤外域の光に対する吸光度を1.5以上
15 以上に高めても記録層で吸収される光量は、それ以上顕著に増加しなくなるため、コスト面から考えても、これを1.5未満とすることが望ましい。

さらに、上記のように記録層における吸収を有する光の波長
20 幅が広くなると、可視域における光吸収も顕著になってくることから視認性の低下を招来する。

上述したことから、支持基板1を基準として第N番目に積層形成されている記録層の記録に用いるレーザー光の波長 λ_N における、この記録層に含まれる光-熱変換組成物による吸光度
25 $Abs.N(\lambda_N)$ は、 $1.5 > Abs.N(\lambda_N) > 0.6$ ($N = 2, \dots, n$) とすることが望ましい。

但し、最も支持基板 1 の近傍に形成されている第 1 の記録層 1 1 においては、それよりも下層（支持基板側）の記録層が存在しないため、記録光のロスの観点から吸光度の上限を規定する必要はない。よって、第 1 の記録層 1 1 の記録に用いるレーザー光の波長 λ_1 における、この記録層に含まれる光-熱変換組成物による吸光度は、 $Abs. 1(\lambda_1) > 0.6$ であればよい。

さらに、光-熱変換組成物として用いる近赤外吸収色素の使用量をなるべく低減化し、かつ上述した $1.5 > Abs. N(\lambda_N) > 0.6$ ($N = 2, \dots, n$)、かつ $Abs. 1(\lambda_1) > 0.6$ の条件を満たすためには、近赤外吸収色素の近赤外における吸収ピーク波長 λ_{maxN} と、それに対応する記録層に記録を行うレーザー光の波長 λ_N を一致させること、すなわち、 $\lambda_{maxN} = \lambda_N$ ($N = 1, 2, \dots, n$) とするのが望ましい。

しかしながら、光-熱変換組成物（色素）の吸収帯や、光の発振波長のコントロールを、上記理論の通りに完全に設定することは極めて困難である。

特に半導体レーザーの発振波長は、生産状況によりばらつきがあり、また使用環境によってもばらつきが生じるので、両者の波長を完全に一致させるのは極めて困難である。

このような実際上の困難性を鑑みて、 $(\lambda_{maxN} - 15 \text{ nm}) < \lambda_N < (\lambda_{maxN} + 20 \text{ nm})$ となるように、両者の波長を設定することとした。

この理由について下記に説明する。

光-熱変換組成物として好適なフタロシアニンやシアニン系色素の吸収特性から、吸収ピーク波長より 20 nm 程度前後

した波長のレーザー光を記録光として用いる場合は、著しい色素の使用量や感度の変化がないことが確認された。

しかし、吸収ピーク波長よりも短波長側を記録波長に用いる場合は、下層に形成された記録層を記録するためのレーザー光
5 を吸収してしまい、色かぶりや下層の感度低下を招来するおそれがあるため、記録用レーザー光の波長は、光－熱変換組成物のピーク波長よりも15nm程度ずれた波長までとするのが好ましい。

但し、最も支持基板1の近傍に形成されている第1の記録層
10 11においては、これよりも下層（支持基板側）の記録層が存在しないため、必ずしも上記のように限定する必要がない。

よって、本発明においては、 $(\lambda_{\max N} - 15 \text{ nm}) < \lambda_N < (\lambda_{\max N} + 20 \text{ nm})$ ($N = 2, \dots, n$) となるように、両者の波長を設定することとした。

15 また、各光－熱変換組成物として、近赤外域に吸収をもつフタロシアニン系色素、ナフタロシアニン系色素や、シアニン系色素、スクアリリウム系色素、クロコニウム系色素等を適用する場合、その吸収帯の波長幅から算出して、記録に用いるレーザー光の発振中心波長は、少なくとも40nm以上、好ましくは60nm以上、波長の離れたものを適用することにより色か
20 ぶりが完全に抑制できることが確認された。

（実施例）

次に、本発明について具体的な実施例及び比較例を挙げて説明するが、本発明の可逆性多色記録媒体及び記録方法は、以下
25 に示す例に限定されるものではない。

先ず、下記に示す各々の材料を混合し、ペイントコンディシ

ヨナーで、 $0.3\ \mu\text{m}$ 以下となるまで粉碎し、塗料 1 ~ 28 を作製した。

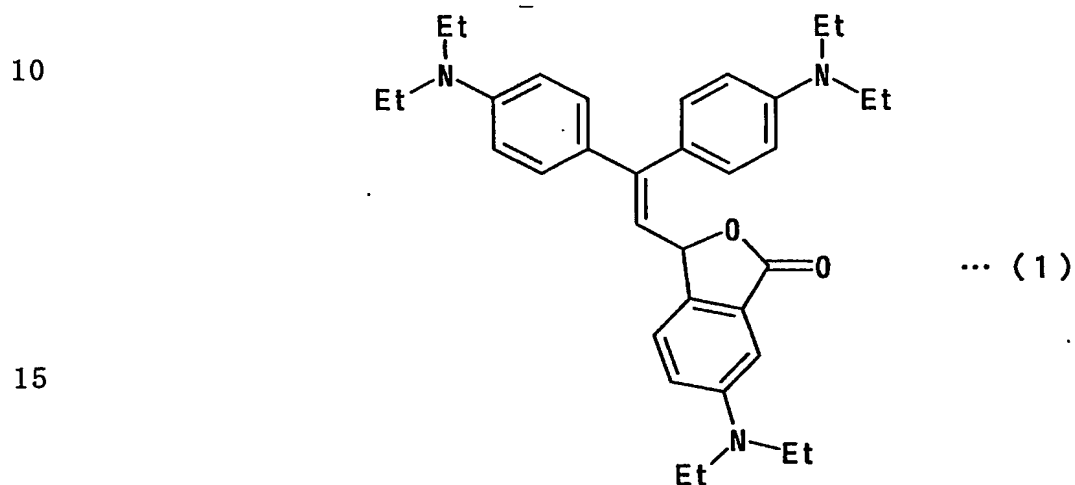
〔塗料 1〕

下記材料を混合し、ペイントコンディショナーで、 $0.3\ \mu\text{m}$ 以下となるまで粉碎し、塗料 1 とした。

シアンに発色するロイコ染料：1.5 重量部

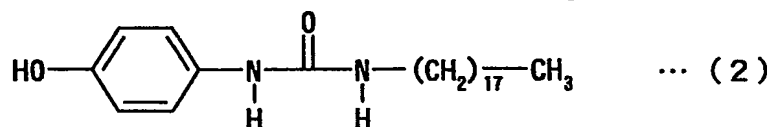
(下記化学式 (1)、山田化学製 H 3 0 3 5)

(化学式 1)



4-ヒドロキシステアリルウレア (下記化学式 (2))：4 重量部

(化学式 2)



塩化ビニル／酢酸ビニルー／ビニルアルコール重合体：5 重

量部

(9 1 % / 3 % / 6 % 、 平均分子量 7 0 0 0 0)

M E K (メチルエチルケトン) : 9 5 重量部、

記録層中で 9 3 3 n m にピークを持つシアニン色素 : 0 . 1

5 8 重量部 (H . W . S A N D S 社製 S D A 7 7 7 5)

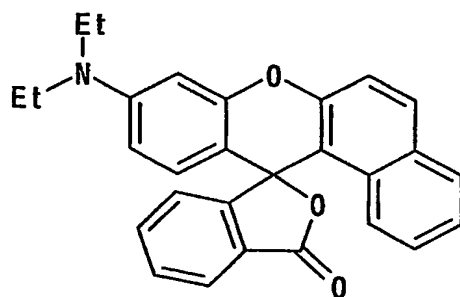
[塗料 2]

下記材料を混合し、ペイントコンディショナーで、0 . 3 μ m 以下となるまで粉碎し塗料 2 とした。

マゼンタに発色するロイコ染料 : 1 . 5 重量部

10 (下記化学式 (3) 、 保土ヶ谷化学製 R e d - D C F)

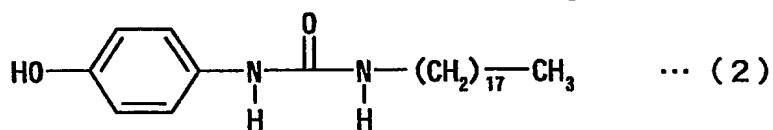
(化学式 3)



... (3)

4 - ヒドロキシステアリルウレア (下記化学式 (2)) : 4 重量部

20 (化学式 4)



... (2)

塩化ビニル / 酢酸ビニル - / ビニルアルコール 重合体 : 5 重

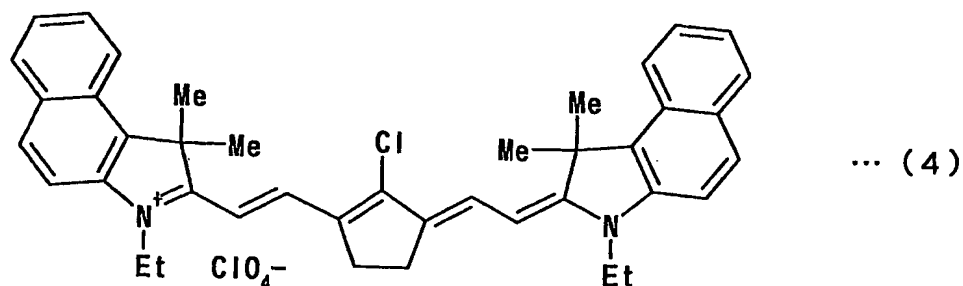
25 量部

(9 1 % / 3 % / 6 % 、 平均分子量 7 0 0 0 0)

MEK : 95 重量部 シアニン色素 : 0.12 重量部

(記録層中で 860 nm に吸収ピークを持つ。下記化学式 (4))

(化学式 5)

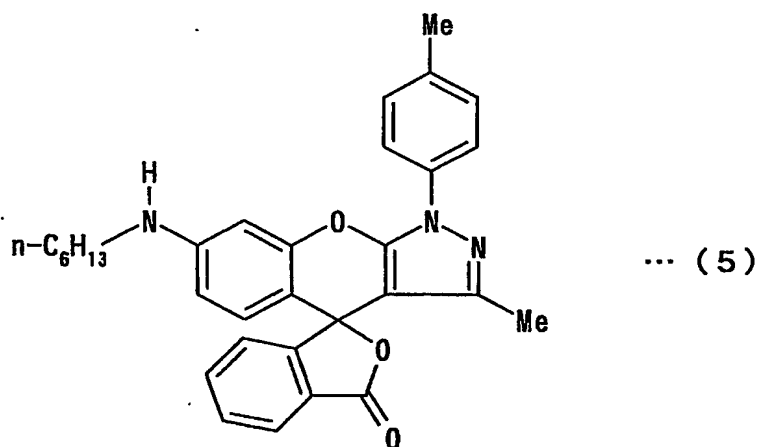


[塗料 3]

イエローに発色するロイコ染料 : 1.5 重量部

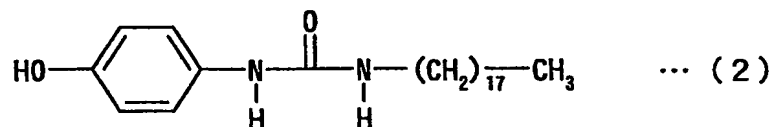
(下記化学式 (5)、特公平 3-11634)

(化学式 6)



4-ヒドロキシステアリルウレア (下記化学式 (2)) : 4 重量部、

(化学式 7)



5

塩化ビニル／酢酸ビニルー／ビニルアルコール重合体：5 重量部

(9 1 % / 3 % / 6 % 、 平均分子量 7 0 0 0 0)

M E K : 9 5 重量部

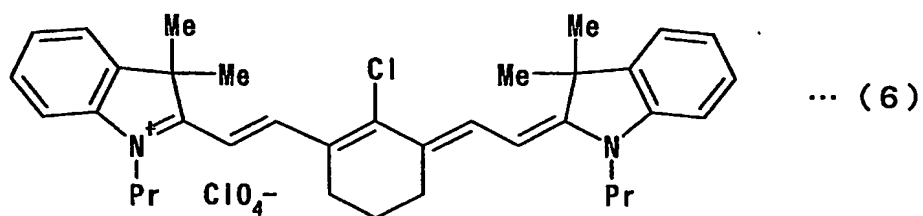
10

シアニン色素：0. 1 重量部

(記録層中で 7 9 8 n m に吸収ピークを持つ。下記化学式 (6))

(化学式 8)

15



〔塗料 4〕

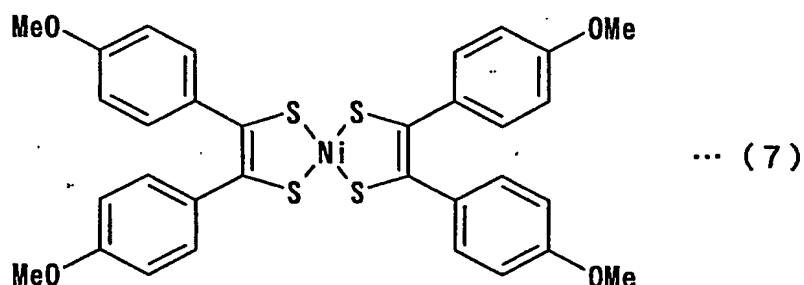
20

上記〔塗料 1〕におけるシアニン色素を、記録層中で 9 4 0 n m に吸収ピークをもつニッケル錯体系色素（下記化学式 (7) ）に変え、この色素の添加量を 0. 6 重量部とし、塗料 4 を作製した。

25

(化学式 9)

5



〔塗料 5〕

10 上記〔塗料 2〕におけるシアニン色素の添加量を 0.24 重量部とし、塗料 5 を作製した。

〔塗料 6〕

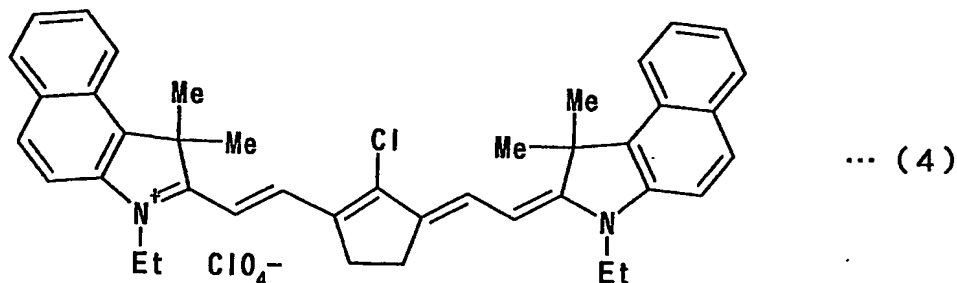
上記〔塗料 3〕におけるシアニン色素を、記録層中で 800 nm に吸収ピークをもつフタロシアニン系色素（山本化成工業製 YKR3070）に変え、この色素の添加量を 0.36 重量部とし、塗料 6 を作製した。

〔塗料 7〕

上記〔塗料 1〕におけるシアニン色素を、記録層中で 860 nm にピークをもつシアニン色素（下記一般式 (4)）に変え、
20 この色素の添加量を 0.12 重量部とし、塗料 7 を作製した。

(化学式 10)

25



〔塗料 8〕

上記〔塗料 2〕におけるシアニン色素の添加量を 0.06 重量部に変更して塗料 8 を作製した。

〔塗料 9〕

- 5 上記〔塗料 3〕におけるシアニン色素の添加量を 0.2 重量部に変更して塗料 9 を作製した。

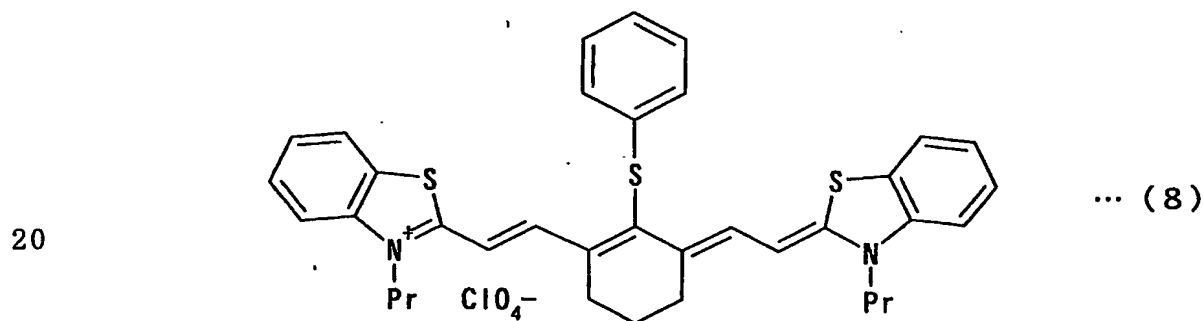
〔塗料 10〕

上記〔塗料 3〕におけるシアニン色素の添加量を 0.05 重量部に変更して塗料 10 を作製した。

10 〔塗料 11〕

上記〔塗料 2〕におけるシアニン色素を、記録層中で 830 nm に吸収ピークをもつシアニン色素（下記化学式（8））に変え、この色素の添加量を 0.12 重量部として塗料 11 を作製した。

15 （化学式 11）



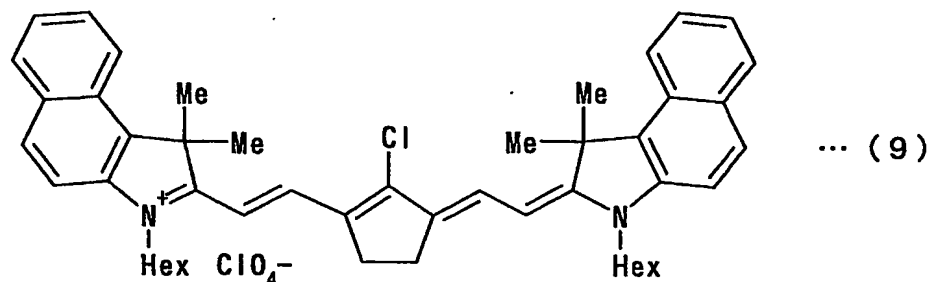
〔塗料 12〕

- 25 上記〔塗料 2〕におけるシアニン色素を、記録層中で 870 nm に吸収ピークをもつシアニン色素（下記化学式（9））に変え、この色素の添加量を 0.13 重量部として塗料 12 を作

製した。

(化学式 1 2)

5

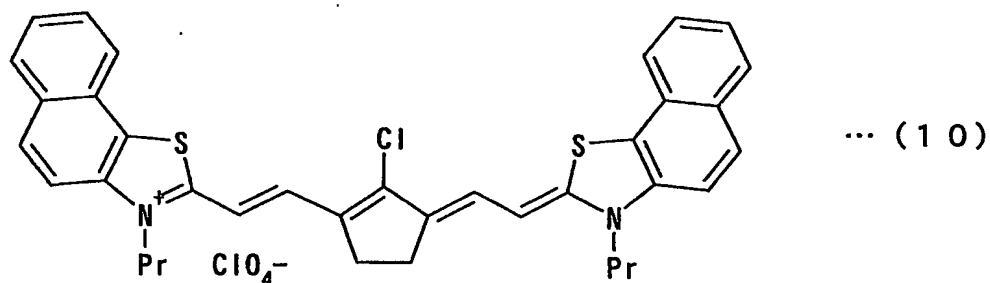


10 [塗料 1 3]

上記 [塗料 2] におけるシアニン色素を、記録層中で 8 8 0 nm に吸収ピークをもつシアニン色素 (下記化学式 (1 0)) に変え、この色素の添加量を 0 . 1 6 重量部として塗料 1 3 を作製した。

15 (化学式 1 3)

20



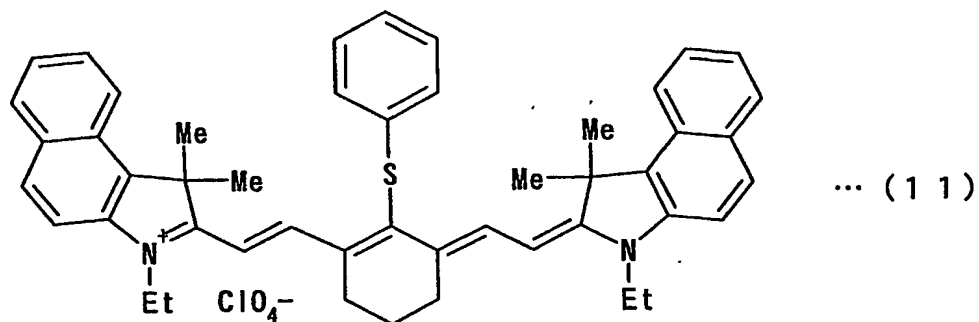
[塗料 1 4]

25 上記 [塗料 2] におけるシアニン色素を、記録層中で 8 4 5 nm に吸収ピークをもつシアニン色素 (下記化学式 (1 1)) に変え、この色素の添加量を 0 . 1 6 重量部として塗料 1 4 を

作製した。

(化学式 1 4)

5



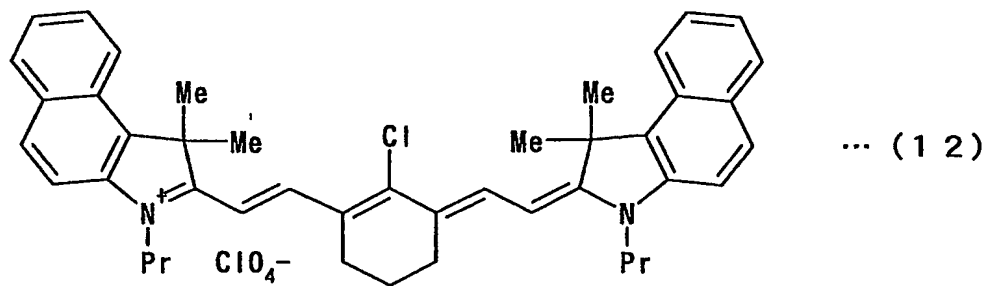
10 [塗料 1 5]

上記 [塗料 2] におけるシアニン色素を、記録層中で 8 3 5 nm に吸収ピークをもつシアニン色素 (下記化学式 (1 2)) に変え、この色素の添加量を 0. 2 2 重量部として塗料 1 5 を作製した。

15

(化学式 1 5)

20

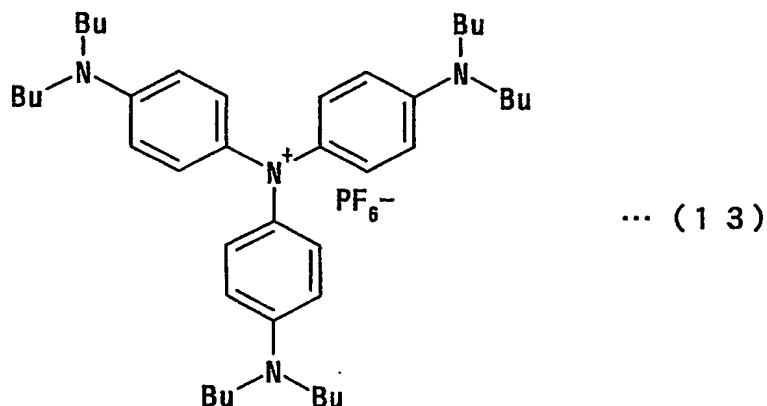


25 [塗料 1 6]

上記 [塗料 1] におけるシアニン色素を、記録層中で 9 8 0

n m に吸収ピークをもつイミニウム塩色素（下記化学式（13））に変え、この色素の添加量を0.45重量部として塗料16を作製した。

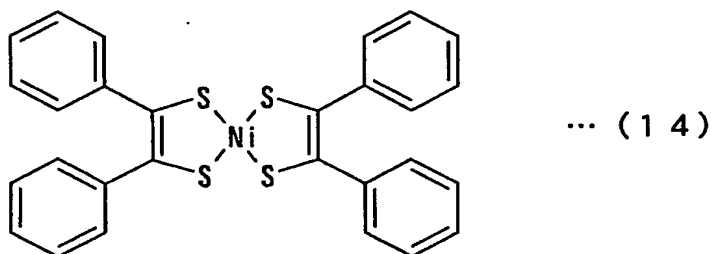
（化学式16）



〔塗料17〕

上記〔塗料2〕におけるシアニン色素を、記録層中で865
15 nm に吸収ピークをもつニッケル錯体色素（下記化学式（14））に変え、この色素の添加量を0.6重量部として塗料17を作製した。

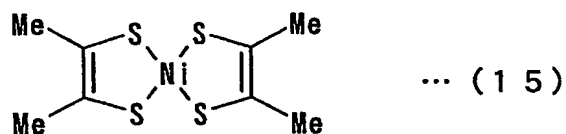
（化学式17）



〔塗料18〕

上記〔塗料 3〕におけるシアニン色素を、記録層中で 780 nm に吸収ピークをもつニッケル錯体色素（下記化学式（15））に変え、この色素の添加量を 0.6 重量部として塗料 18 を作製した。

5 （化学式 18）



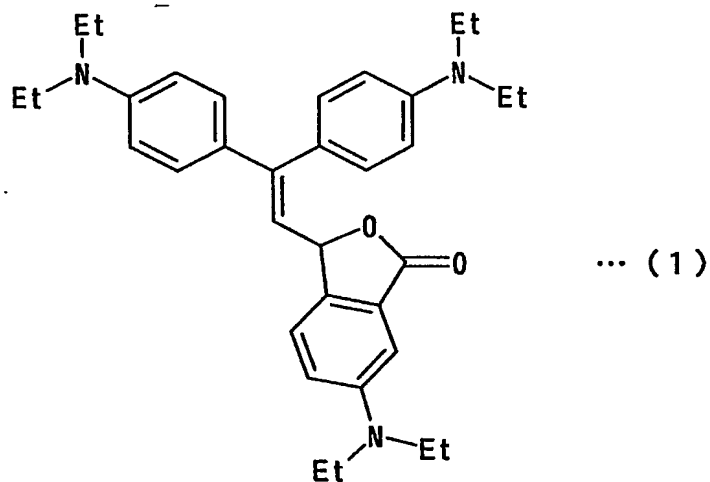
10 〔塗料 19〕

下記材料を混合し、ペイントコンディショナーで 0.3 μm 以下になるまで粉碎し、その後 7.5 重量%ポリビニルアルコール水溶液 50 重量部を混合し、塗料 19 を作製した。

シアンに発色するロイコ染料：1.5 重量部

15 （下記化学式（1）、山田化学製 H3035）

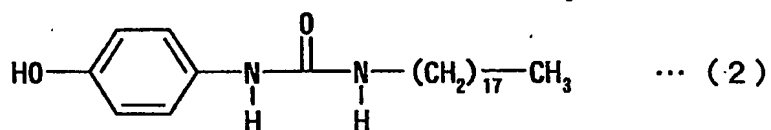
（化学式 19）



4-ヒドロキシステアリルウレア（下記化学式（2））：4重量部

（化学式20）

5



2. 5重量%ポリビニルアルコール水溶液：50重量部

〔塗料20〕

10

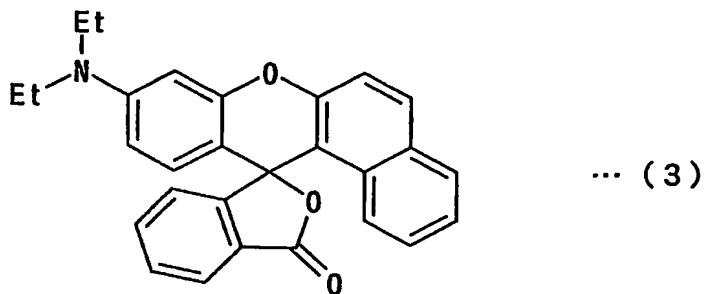
下記材料を混合し、ペイントコンディショナーで0.3 μm以下になるまで粉碎し、その後7.5重量%ポリビニルアルコール水溶液50重量部を混合し塗料20を作製した。

マゼンタに発色するロイコ染料：1.5重量部

（下記化学式（3）、保土ヶ谷化学製Red-DCF）

15

（化学式21）

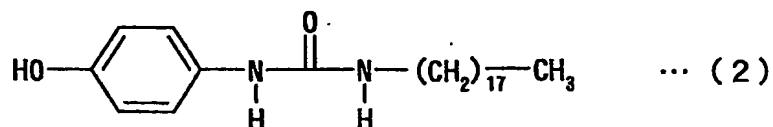


20

4-ヒドロキシステアリルウレア（下記化学式（2））：4重量部

25

(化学式 2 2)



5

2. 5 重量% ポリビニルアルコール水溶液 : 50 重量部

〔塗料 2 1〕

下記材料を混合し、ペイントコンディショナーで、0.3 μm 以下となるまで粉碎し、その後 7.5 重量% ポリビニルアルコール水溶液 50 重量部を混合し塗料 2 1 を作製した。

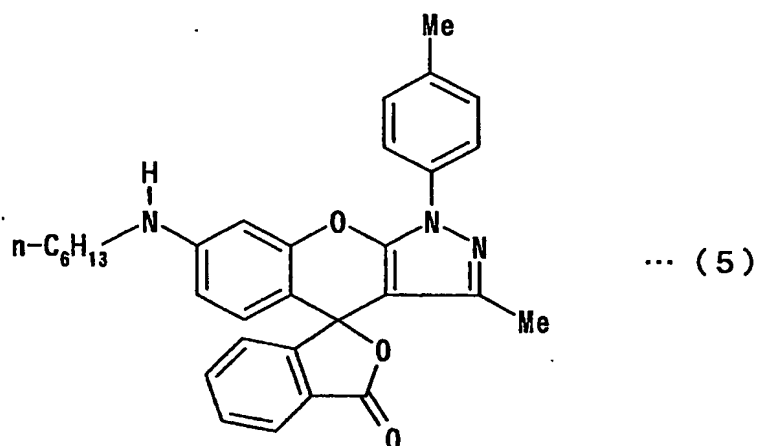
10

イエローに発色するロイコ染料 : 1.5 重量部

(下記化学式 (5)、特公平 3-11634)

(化学式 2 3)

15

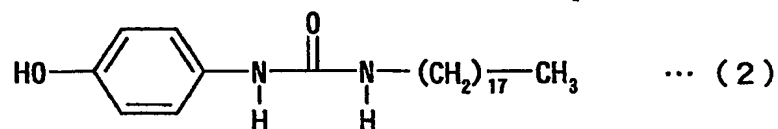


20

4-ヒドロキシステアリルウレア (下記化学式 (2)) : 4 重量部

25

(化学式 2 4)



5

2. 5 重量% ポリビニルアルコール水溶液 : 50 重量部

〔塗料 2 2〕

下記材料を混合し、塗料 2 2 を作製した。

樹脂中で 933 nm にピークをもつシアニン色素 : 0.18

10 重量部 (H. W. SANDS 社製 SDA 7775)

塩化ビニル / 酢酸ビニル / ビニルアルコール重合体 : 5 重量部

(91% / 3% / 6%、平均分子量 70000)

THF : 95 重量部

15 〔塗料 2 3〕

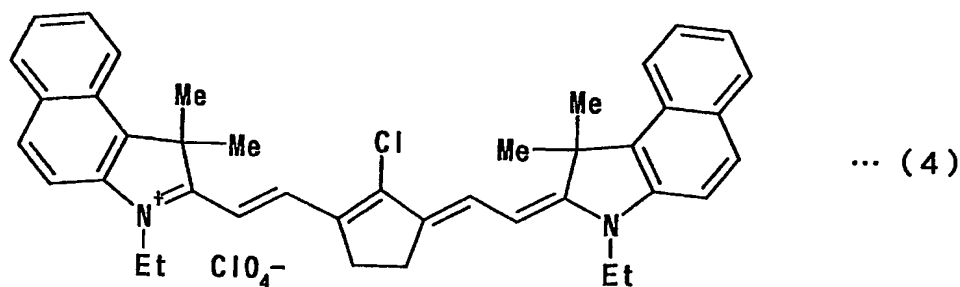
下記材料を混合し、塗料 2 3 を作製した。

樹脂中で 860 nm にピークをもつシアニン色素 : 0.12

重量部

(下記化学式 (4))

20 (化学式 2 5)



25

塩化ビニル／酢酸ビニル／ビニルアルコール重合体：5重量部

(91％／3％／6％、平均分子量70000)

THF：95重量部

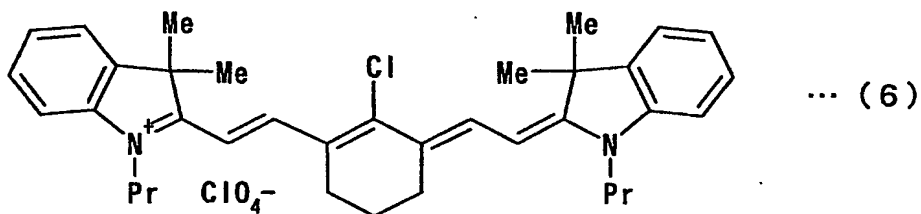
5 [塗料24]

下記材料を混合し、塗料24を作製した。

樹脂中で798nmにピークを持つシアニン色素：0.1重量部

(下記化学式(6))

10 (化学式26)



15

塩化ビニル／酢酸ビニル／ビニルアルコール重合体：5重量部

(91％／3％／6％、平均分子量70000)

20 THF：95重量部

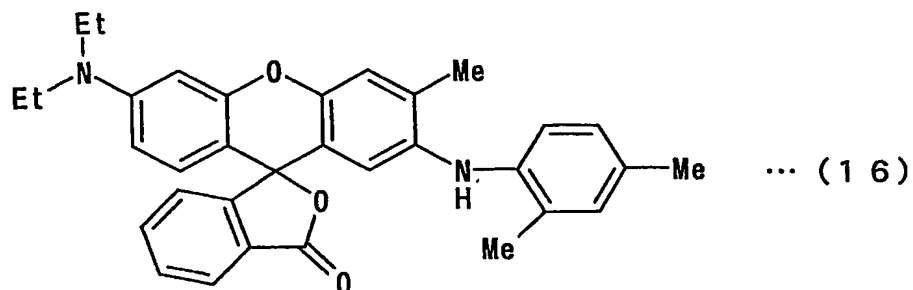
[塗料25]

下記材料を混合し、ペイントコンディショナーで、0.3μm以下となるまで粉碎し塗料25を作製した。

ブラックに発色するロイコ染料：1.5重量部

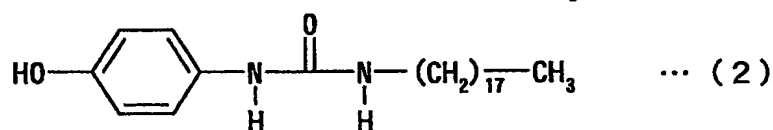
25 (下記化学式(16)、山本化成製BLACK-15)

(化学式 27)



4-ヒドロキシステアリルウレア (下記化学式 (2)) : 4 重量部

(化学式 28)



15 塩化ビニル／酢酸ビニル／ビニルアルコール重合体 : 5 重量部

(91% / 3% / 6%、平均分子量 70000)

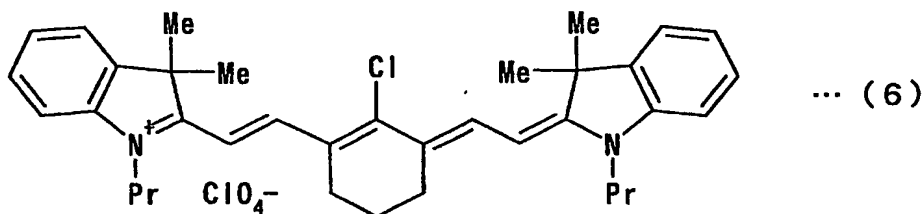
MEK : 95 重量部

〔塗料 26〕

20 上記〔塗料 1〕におけるシアニン色素を、記録層中で 798 nm に吸収ピークをもつシアニン色素 (下記化学式 (6)) に変え、この色素の添加量を 0.1 重量部として塗料 26 を作製した。

(化学式 29)

5



〔塗料 27〕

10

上記〔塗料 3〕におけるシアニン色素を、記録層中で 933 nm に吸収ピークをもつシアニン色素 (H. W. SANDS 社製 SDA 7775) に変え、この色素の添加量を 0.18 重量部として塗料 27 を作製した。

〔塗料 28〕

15

水／エタノール (9／1) のポリビニルアルコール 10 重量 % 溶液を塗料 28 とした。

次に、上述した塗料 1 ～ 28 のうち、任意のものを選定して記録層、及び断熱層を形成し、サンプル可逆性多色記録媒体を作製する。下記においては特に断らない限り各塗料をワイヤー

20

〔実施例 1〕

(CMY (シアン、マゼンダ、イエロー) スタANDARD型)

支持基板：白色ポリエチレンテレフタレート (厚さ 1 mm)

第 1 の記録層：塗料 1 (膜厚 4 μm)

25

断熱層：塗料 28 (膜厚 30 μm)

第 2 の記録層：塗料 2 (膜厚 4 μm)

断熱層：塗料 2 8（膜厚 3 0 μ m）

第 3 の記録層：塗料 3（膜厚 4 μ m）

保護層：紫外線硬化樹脂（膜厚 5 μ m）

〔実施例 2〕

- 5 (C M Y B K（シアン、マゼンダ、イエロー、ブラック）スタンダード型、（レーザー＋サーマル）)

支持基板：白色ポリエチレンテレフタレート（厚さ 1 m m）

第 1 の記録層：塗料 1（膜厚 4 μ m）

断熱層：塗料 2 8（膜厚 3 0 μ m）

- 10 第 2 の記録層：塗料 2（膜厚 4 μ m）

断熱層：塗料 2 8（膜厚 3 0 μ m）

第 3 の記録層：塗料 3（膜厚 4 μ m）

断熱層：塗料 2 8（膜厚 3 0 μ m）

第 4 の記録層：塗料 2 5（膜厚 4 μ m）

- 15 保護層：紫外線硬化樹脂（膜厚 5 μ m）

〔実施例 3〕

（（吸収粒＋発色層）スタンダード型）

スプレードライヤーを用いて、塗料 2 2、2 3、2 4 を噴霧、乾燥させることにより、それぞれ平均粒径 0 . 3 μ m の粒子を作製した。

20

支持基板：白色ポリエチレンテレフタレート（厚さ 1 m m）

第 1 の記録層：塗料 2 2 により作製した粒子と塗料 1 9 とを 1 : 9 の割合で混合、塗布（膜厚 4 μ m）

断熱層：塗料 2 8（膜厚 3 0 μ m）

- 25 第 2 の記録層：塗料 2 3 により作製した粒子と塗料 2 0 とを 1 : 9 の割合で混合、塗布（膜厚 4 μ m）

断熱層：塗料 2 8（膜厚 3 0 μ m）

第 3 の記録層：塗料 2 4 により作製した粒子と塗料 2 1 とを
1 : 9 の割合で混合、塗布（膜厚 4 μ m）

保護層：紫外線硬化樹脂（膜厚 5 μ m）

5 [実施例 4]

（（吸収層＋発色層）スタンダード）

支持基板：白色ポリエチレンテレフタレート（厚さ 1 m m）

第 1 の記録層：塗料 2 2（膜厚 2 μ m）上に塗料 1 9（膜厚
6 μ m）を積層

10 断熱層：塗料 2 8（膜厚 3 0 μ m）

第 2 の記録層：塗料 2 3（膜厚 2 μ m）上に塗料 2 0（膜厚
6 μ m）を積層

断熱層：塗料 2 8（膜厚 3 0 μ m）

第 3 の記録層：塗料 2 4（膜厚 2 μ m）上に塗料 2 1（膜厚
15 6 μ m）を積層

保護層：紫外線硬化樹脂（膜厚 5 μ m）

[実施例 5]

支持基板：白色ポリエチレンテレフタレート（厚さ 1 m m）

第 1 の記録層：塗料 1（膜厚 4 μ m）

20 断熱層：塗料 2 8（膜厚 3 0 μ m）

第 2 の記録層：塗料 1 2（膜厚 4 μ m）

断熱層：塗料 2 8（膜厚 3 0 μ m）

第 3 の記録層：塗料 3（膜厚 4 μ m）

保護層：紫外線硬化樹脂（膜厚 5 μ m）

25 [実施例 6]

支持基板：白色ポリエチレンテレフタレート（厚さ 1 m m）

第 1 の記録層：塗料 1（膜厚 4 μ m）

断熱層：塗料 2 8（膜厚 3 0 μ m）

第 2 の記録層：塗料 1 4（膜厚 4 μ m）

断熱層：塗料 2 8（膜厚 3 0 μ m）

5 第 3 の記録層：塗料 3（膜厚 4 μ m）

保護層：紫外線硬化樹脂（膜厚 5 μ m）

〔比較例 1〕

支持基板：白色ポリエチレンテレフタレート（厚さ 1 m m）

10 第 1 の記録層：塗料 1 9（膜厚 6 μ m）上に塗料 2 2（膜厚 2 μ m）を積層

断熱層：塗料 2 8（膜厚 3 0 μ m）

第 2 の記録層：塗料 2 0（膜厚 6 μ m）上に塗料 2 3（2 μ m）を積層

断熱層：塗料 2 8（膜厚 3 0 μ m）

15 第 3 の記録層：塗料 2 1（膜厚 6 μ m）上に塗料 2 4（2 μ m）を積層

保護層：紫外線硬化樹脂（膜厚 5 μ m）

〔比較例 2〕

支持基板：白色ポリエチレンテレフタレート（厚さ 1 m m）

20 第 1 の記録層：シアニン色素（H. W. S A N D S 社製 S D A 7 7 7 5）のメタノール溶液を塗布して形成したシアニン色素薄膜層上に、塗料 1 9（膜厚 6 μ m）を積層

断熱層：塗料 2 8（膜厚 3 0 μ m）

25 第 2 の記録層：シアニン色素（化学式（4））のアセトン溶液を塗布して形成したシアニン色素薄膜上に塗料 2 0（膜厚 6 μ m）を積層

断熱層：塗料 2 8（膜厚 3 0 μ m）

第 3 の記録層：シアニン色素（化学式（6））のアセトン溶液を塗布して形成したシアニン色素の薄膜上に、塗料 2 1（膜厚 6 μ m）を積層

5 保護層：紫外線硬化樹脂（膜厚 5 μ m）

〔比較例 3〕

支持基板：白色ポリエチレンテレフタレート（厚さ 1 m m）

第 1 の記録層：塗料 1 6（膜厚 4 μ m）

断熱層：塗料 2 8（膜厚 3 0 μ m）

10 第 2 の記録層：塗料 1 7（膜厚 4 μ m）

断熱層：塗料 2 8（膜厚 3 0 μ m）

第 3 の記録層：塗料 1 8（膜厚 4 μ m）

保護層：紫外線硬化樹脂（膜厚 5 μ m）

〔比較例 4〕

15 支持基板：白色ポリエチレンテレフタレート（厚さ 1 m m）

第 1 の記録層：塗料 2 6（膜厚 4 μ m）

断熱層：塗料 2 8（膜厚 3 0 μ m）

第 2 の記録層：塗料 2（膜厚 4 μ m）

断熱層：塗料 2 8（膜厚 3 0 μ m）

20 第 3 の記録層：塗料 2 7（膜厚 4 μ m）

保護層：紫外線硬化樹脂（膜厚 5 μ m）

〔比較例 5〕

支持基板：白色ポリエチレンテレフタレート（厚さ 1 m m）

第 1 の記録層：塗料 4（膜厚 4 μ m）

25 断熱層：塗料 2 8（膜厚 3 0 μ m）

第 2 の記録層：塗料 2（膜厚 4 μ m）

断熱層：塗料 2 8 (膜厚 3 0 μ m)

第 3 の記録層：塗料 6 (膜厚 4 μ m)

保護層：紫外線硬化樹脂 (膜厚 5 μ m)

[比較例 6]

5 支持基板：白色ポリエチレンテレフタレート (厚さ 1 m m)

第 1 の記録層：塗料 7 (膜厚 4 μ m)

断熱層：塗料 2 8 (膜厚 3 0 μ m)

第 2 の記録層：塗料 1 1 (膜厚 4 μ m)

断熱層：塗料 2 8 (膜厚 3 0 μ m)

10 第 3 の記録層：塗料 3 (膜厚 4 μ m)

保護層：紫外線硬化樹脂 (膜厚 5 μ m)

[比較例 7]

支持基板：白色ポリエチレンテレフタレート (厚さ 1 m m)

第 1 の記録層：塗料 1 (膜厚 4 μ m)

15 断熱層：塗料 2 8 (膜厚 3 0 μ m)

第 2 の記録層：塗料 1 3 (膜厚 4 μ m)

断熱層：塗料 2 8 (膜厚 3 0 μ m)

第 3 の記録層：塗料 3 (膜厚 4 μ m)

保護層：紫外線硬化樹脂 (膜厚 5 μ m)

20 [比較例 8]

支持基板：白色ポリエチレンテレフタレート (厚さ 1 m m)

第 1 の記録層：塗料 1 (膜厚 4 μ m)

断熱層：塗料 2 8 (膜厚 3 0 μ m)

第 2 の記録層：塗料 1 5 (膜厚 4 μ m)

25 断熱層：塗料 2 8 (膜厚 3 0 μ m)

第 3 の記録層：塗料 3 (膜厚 4 μ m)

保護層：紫外線硬化樹脂（膜厚 5 μ m）

[比較例 9]

支持基板：白色ポリエチレンテレフタレート（厚さ 1 m m）

第 1 の記録層：塗料 1（膜厚 4 μ m）

5 断熱層：塗料 2 8（膜厚 3 0 μ m）

第 2 の記録層：塗料 5（膜厚 4 μ m）

断熱層：塗料 2 8（膜厚 3 0 μ m）

第 3 の記録層：塗料 3（膜厚 4 μ m）

保護層：紫外線硬化樹脂（膜厚 5 μ m）

10 [比較例 1 0]

支持基板：白色ポリエチレンテレフタレート（厚さ 1 m m）

第 1 の記録層：塗料 1（膜厚 4 μ m）

断熱層：塗料 2 8（膜厚 3 0 μ m）

第 2 の記録層：塗料 8（膜厚 4 μ m）

15 断熱層：塗料 2 8（膜厚 3 0 μ m）

第 3 の記録層：塗料 3（膜厚 4 μ m）

保護層：紫外線硬化樹脂（膜厚 5 μ m）

[比較例 1 1]

支持基板：白色ポリエチレンテレフタレート（厚さ 1 m m）

20 第 1 の記録層：塗料 1（膜厚 4 μ m）

断熱層：塗料 2 8（膜厚 3 0 μ m）

第 2 の記録層：塗料 2（膜厚 4 μ m）

断熱層：塗料 2 8（膜厚 3 0 μ m）

第 3 の記録層：塗料 9（膜厚 4 μ m）

25 保護層：紫外線硬化樹脂（膜厚 5 μ m）

[比較例 1 2]

支持基板：白色ポリエチレンテレフタレート（厚さ 1 mm）

第 1 の記録層：塗料 1（膜厚 4 μ m）

断熱層：塗料 28（膜厚 30 μ m）

第 2 の記録層：塗料 2（膜厚 4 μ m）

5 断熱層：塗料 28（膜厚 30 μ m）

第 3 の記録層：塗料 10（膜厚 4 μ m）

保護層：紫外線硬化樹脂（膜厚 5 μ m）

10 上述したようにして作製した〔実施例 1～6〕、〔比較例 1～14〕の可逆性多色記録媒体について、それぞれの光学特性を評価した。

〔光学特性の評価方法〕

媒体全体の地肌の反射濃度（O. D.）を、マクベス濃度計によって測定した。

15 続いて、媒体を構成する各記録層に対し、記録に用いるレーザー光の波長における記録層単独の吸光度を測定し、また分光光度計で吸収曲線を作製した。

なお、吸収曲線は媒体作製と同じ方法で一つの記録層のみを吸光度測定用透明 PET フィルム上に形成し、これを用いて評価することとした。

20 〔実施例 1～6〕、〔比較例 1～14〕の可逆性多色記録媒体の媒体全体の地肌の反射濃度（O. D.）、及び各記録層に対し記録に用いるレーザー光の波長における記録層単独の吸光度を下記表 1～5 に示し、これらの吸収曲線を図 14～図 27 に示した。

(表 1)

記録媒体	媒体全体の 地肌濃度 (O. D.)	記録層	各記録層単独の吸光度			吸収曲線
			800nm	860nm	930nm	
実施例1	0.22	第1の記録層	0.20	0.43	1.00	図14
		第2の記録層	0.35	1.00	0.02	
		第3の記録層	1.00	0.01	0.00	
実施例2	0.22	第1の記録層	0.20	0.43	1.00	図14
		第2の記録層	0.35	1.00	0.02	
		第3の記録層	1.00	0.01	0.00	
		第4の記録層	0.00	0.00	0.00	
実施例3	0.22	第1の記録層	0.20	0.43	1.00	図14
		第2の記録層	0.35	1.00	0.02	
		第3の記録層	1.00	0.01	0.00	
実施例4	0.22	第1の記録層	0.20	0.43	1.00	図14
		第2の記録層	0.35	1.00	0.02	
		第3の記録層	1.00	0.01	0.00	
実施例5	0.22	第1の記録層	0.20	0.43	1.00	図15
		第2の記録層	0.33	1.00	0.04	
		第3の記録層	1.00	0.01	0.00	
実施例6	0.24	第1の記録層	0.20	0.43	1.00	図16
		第2の記録層	0.58	1.00	0.02	
		第3の記録層	1.00	0.01	0.00	
比較例1	0.22	第1の記録層	0.20	0.43	1.00	図14
		第2の記録層	0.35	1.00	0.02	
		第3の記録層	1.00	0.01	0.00	
比較例2	0.98	第1の記録層	0.70	0.87	1.00	図17
		第2の記録層	0.89	1.00	0.76	
		第3の記録層	1.00	0.44	0.09	

(表 2)

記録媒体	媒体全体の 地肌濃度 (O. D.)	記録層	各記録層単独の吸光度			吸収曲線
			785nm	860nm	980nm	
比較例3	0.67	第1の記録層	0.23	0.49	1.00	図18
		第2の記録層	0.50	1.00	0.62	
		第3の記録層	1.00	0.36	0.04	

(表 3)

記録媒体	媒体全体の 地肌濃度 (O. D.)	記録層	各記録層単独の吸光度			吸収曲線
			800nm	860nm	930nm	
比較例4	0. 22	第1の記録層	1. 00	0. 01	0. 00	図19
		第2の記録層	0. 35	1. 00	0. 02	
		第3の記録層	0. 20	0. 43	1. 00	
比較例5	1. 02	第1の記録層	0. 18	0. 46	1. 00	図20
		第2の記録層	0. 35	1. 00	0. 02	
		第3の記録層	1. 00	0. 04	0. 00	

(表 4)

記録媒体	媒体全体の 地肌濃度 (O. D.)	記録層	各記録層単独の吸光度			吸収曲線
			800nm	830nm	860nm	
比較例6	0. 22	第1の記録層	0. 35	0. 59	1. 00	図21
		第2の記録層	0. 58	1. 00	0. 42	
		第3の記録層	1. 00	0. 26	0. 01	

(表 5)

記録媒体	媒体全体の 地肌濃度 (O. D.)	記録層	各記録層単独の吸光度			吸収曲線
			800nm	860nm	930nm	
比較例7	0.23	第1の記録層	0.20	0.43	1.00	図22
		第2の記録層	0.38	1.00	0.18	
		第3の記録層	1.00	0.01	0.00	
比較例8	0.26	第1の記録層	0.20	0.43	1.00	図23
		第2の記録層	1.01	1.00	0.02	
		第3の記録層	1.00	0.01	0.00	
比較例9	0.26	第1の記録層	0.20	0.43	1.00	図24
		第2の記録層	0.70	2.00	0.05	
		第3の記録層	1.00	0.01	0.00	
比較例10	0.18	第1の記録層	0.20	0.43	1.01	図25
		第2の記録層	0.18	0.50	0.01	
		第3の記録層	1.00	0.01	0.00	
比較例11	0.26	第1の記録層	0.20	0.43	1.01	図26
		第2の記録層	0.35	1.00	0.02	
		第3の記録層	2.00	0.02	0.00	
比較例12	0.20	第1の記録層	0.20	0.43	1.01	図27
		第2の記録層	0.35	1.00	0.02	
		第3の記録層	0.50	0.00	0.00	

次に、上述したようにして作製した〔実施例1～6〕、〔比較例1～14〕の可逆性多色記録媒体について、任意の条件で半導体レーザーの照射を行い、記録線幅、及びベタ画像記録の反射濃度を測定した。

〔レーザー記録評価方法〕

発振中心波長が、785nm、800nm、830nm、860nm、930nmの中から任意の波長の半導体レーザーを選択し、当該レーザー光を、スポット形状30μm×200μm、出力400mWの条件で、照射しながら走査させた。

走査の条件は、スポット形状200μmの軸の方向に、速度

3. 5 m / s で走査して記録された線の線幅を評価した。

また、各記録層に対応する単独のレーザー光を、速度 3. 5 m / s で、20 μ m 間隔で走査して記録を行ったときの、ベタ画像の C M Y (シアン、マゼンダ、イエロー)それぞれの反射濃度の変化をマクベス濃度計により評価した。

〔実施例 1 ～ 6〕、〔比較例 1 ～ 14〕の可逆性多色記録媒体における、任意の波長のレーザー光による記録線幅、及び C M Y それぞれの反射濃度の変化 (ΔD) の測定結果を下記表 6 ～ 表 10 に示す。

10 (表 6)

記録媒体	記録層	レーザーにより記録された線幅 (μ m)			800nm 記録	860nm 記録	930nm 記録
		800nm	860nm	930nm	$\Delta D(Y)$	$\Delta D(M)$	$\Delta D(C)$
実施例 1	第 1 の記録層	0	0	17	1. 17	1. 34	1. 33
	第 2 の記録層	0	18	0			
	第 3 の記録層	18	0	0			
実施例 2	第 1 の記録層	0	0	17	1. 15	1. 35	1. 33
	第 2 の記録層	0	18	0			
	第 3 の記録層	18	0	0			
	第 4 の記録層	0	0	0			
実施例 3	第 1 の記録層	0	0	17	1. 17	1. 20	1. 35
	第 2 の記録層	0	17	0			
	第 3 の記録層	18	0	0			
実施例 4	第 1 の記録層	0	0	18	1. 30	1. 33	1. 52
	第 2 の記録層	0	18	0			
	第 3 の記録層	19	0	0			
実施例 5	第 1 の記録層	0	0	16	1. 20	1. 14	1. 18
	第 2 の記録層	0	17	0			
	第 3 の記録層	18	0	0			
実施例 6	第 1 の記録層	0	0	16	1. 17	1. 18	1. 16
	第 2 の記録層	0	17	0			
	第 3 の記録層	18	0	0			
比較例 1	第 1 の記録層	0	0	15	0. 93	0. 93	1. 00
	第 2 の記録層	0	15	0			
	第 3 の記録層	16	0	0			
比較例 2	第 1 の記録層	0	0	0	1. 30	0. 09	0. 08
	第 2 の記録層	0	2	15			
	第 3 の記録層	19	10	0			

(表 7)

記録媒体	記録層	レーザーにより記録された 線幅(μm)			785nm 記録	860nm 記録	980nm 記録
		785nm	860nm	980nm	$\Delta D(Y)$	$\Delta D(M)$	$\Delta D(C)$
比較例3	第1の記録層	0	0	10	1.20	0.32	0.55
	第2の記録層	0	7	4			
	第3の記録層	18	8	0			

(表 8)

記録媒体	記録層	レーザーにより記録された 線幅(μm)			800nm 記録	860nm 記録	930nm 記録
		800nm	860nm	930nm	$\Delta D(Y)$	$\Delta D(M)$	$\Delta D(C)$
比較例4	第1の記録層	0	0	0	0.11	0.08	0.05
	第2の記録層	10	2	0			
	第3の記録層	3	12	18			
比較例5	第1の記録層	0	0	16	1.19	1.17	1.16
	第2の記録層	0	17	0			
	第3の記録層	18	0	0			

(表 9)

記録媒体	記録層	レーザーにより記録された 線幅(μm)			800nm 記録	830nm 記録	860nm 記録
		800nm	830nm	860nm	$\Delta D(Y)$	$\Delta D(M)$	$\Delta D(C)$
比較例6	第1の記録層	0	0	3	1.15	0.38	0.13
	第2の記録層	0	8	13			
	第3の記録層	18	6	0			

(表 10)

記録媒体	記録層	レーザーにより記録された 線幅(μm)			800nm 記録	860nm 記録	930nm 記録
		800nm	860nm	930nm	$\Delta D(Y)$	$\Delta D(M)$	$\Delta D(C)$
比較例7	第1の記録層	0	0	9	1.17	1.20	0.47
	第2の記録層	0	17	2			
	第3の記録層	18	0	0			
比較例8	第1の記録層	0	0	16	1.19	1.18	1.16
	第2の記録層	0	17	0			
	第3の記録層	18	0	0			
比較例9	第1の記録層	0	0	16	1.18	1.15	1.18
	第2の記録層	0	17	0			
	第3の記録層	18	0	0			
比較例10	第1の記録層	0	2	16	1.18	0.65	1.17
	第2の記録層	0	12	0			
	第3の記録層	18	0	0			
比較例11	第1の記録層	0	0	16	1.19	1.16	1.16
	第2の記録層	0	17	0			
	第3の記録層	18	0	0			
比較例12	第1の記録層	0	0	17	0.54	1.18	1.30
	第2の記録層	2	17	0			
	第3の記録層	12	0	0			

〔評価結果〕

実施例1の記録媒体においては、図14からも明らかなように、発振中心波長が800、860、930nmの各レーザー光を用いて記録を行ったとき、良好なイエロー、マゼンタ、シアンの発色が得られ、色かぶりも生じなかった。また複数のレーザー光を同時に照射すると、それに対応する中間色が得られた。

また、レーザー光の出力を変化させることにより、発色の色調を変化させることができた。

レーザーで記録を行った後、120℃のホットスタンプを1秒間接触させることにより、すべての画像を消去することがで

きた。また、レーザー光を照射すると、さらに繰り返して記録を行うことができた。

実施例 2 の記録媒体においても図 1 4 と同様の吸収特性が得られ、発振中心波長が 8 0 0 、 8 6 0 、 9 3 0 n m のレーザー光を用いて記録を行ったとき、良好なイエロー、マゼンタ、シアンの画像の発色が得られ、色かぶりも生じなかった。また複数のレーザー光を同時に照射すると、それに対応する中間色が得られた。

また、レーザー光の出力を変化させることにより、発色の色調を変化させることができた。

更に、サーマルヘッドを備えた感熱プリンターを用いて記録を行うことによりブラックの画像形成を行うことができた。

レーザーで記録を行った後、1 2 0 ℃のホットスタンプを 1 秒間接触させることにより、すべての画像を消去することができた。また、レーザー光を照射すると、さらに繰り返して記録を行うことができた。

実施例 3 の記録媒体においても図 1 4 と同様の吸収特性が得られ、発振中心波長が 8 0 0 、 8 6 0 、 9 3 0 n m のレーザー光を用いて記録を行ったとき、良好なイエロー、マゼンタ、シアンの画像の発色が得られ、色かぶりも生じなかった。また複数のレーザー光を同時に照射すると、それに対応する中間色が得られた。

また、レーザー光の出力を変化させることで、発色の色調を変化させることも可能であった。

レーザーで記録を行った後、1 2 0 ℃のホットスタンプを 1 秒間接触させることにより、すべての画像を消去することがで

きた。さらにレーザー光を照射することにより繰り返して記録を行うことができた。

実施例 4 の記録媒体においても図 1 4 と同様の吸収特性が得られ、発振中心波長が 8 0 0 、 8 6 0 、 9 3 0 n m のレーザー光を用いて記録を行ったとき、良好なイエロー、マゼンタ、シアンの画像の発色が得られ、色かぶりも生じなかった。

また複数のレーザー光を同時に照射すると、それに対応する中間色が得られた。

また、レーザー光の出力を変化させることで、発色の色調を変化させることも可能であった。

レーザーで記録を行った後、1 2 0 ℃のホットスタンプを 1 秒間接触させることにより、すべての画像を消去することができた。さらにレーザー光を照射することにより繰り返して記録を行うことができた。

実施例 5 の記録媒体においては、図 1 5 に示すような吸収特性が得られ、発振中心波長 8 0 0 、 8 6 0 、 9 3 0 n m のレーザー光を用いて記録を行ったとき、良好なイエロー、マゼンタ、シアンの画像の発色が得られ、色かぶりも生じなかった。また複数のレーザー光を同時に照射すると、それに対応する中間色が得られた。

また、レーザー光の出力を変化させることで、発色の色調を変化させることも可能であった。

レーザー光で記録を行った後、1 2 0 ℃のホットスタンプを 1 秒間接触させると、すべての画像を消去することができた。さらにレーザー光を照射することにより繰り返して記録を行うことができた。

実施例 6 の記録媒体においては、図 1 6 に示すような吸収特性が得られ、発振中心波長 8 0 0 、 8 6 0 、 9 3 0 n m のレーザー光を用いて記録を行ったとき、良好なイエロー、マゼンタ、シアンの画像の発色が得られ、色かぶりも生じなかった。

5 また複数のレーザー光を同時に照射すると、それに対応する中間色が得られた。

また、レーザー光の出力を変化させることで、発色の色調を変化させることも可能であった。

10 レーザー光で記録を行った後、1 2 0 ℃のホットスタンプを 1 秒間接触させると、すべての画像を消去することができた。さらにレーザー光を照射することにより繰り返して記録を行うことができた。

15 比較例 1 の記録媒体においては、発振中心波長 8 0 0 、 8 6 0 、 9 3 0 n m のレーザー光を用いて記録を行ったとき、イエロー、マゼンタ、シアンの画像の発色が、上記実施例 4 に比較して弱かった。

20 この結果から、記録層中の光-熱変換組成物と可逆性感熱発色組成物とを分けて層を構成させ、これらを積層させる場合には、光-熱変換組成物の層を支持基板側、すなわち記録レーザー光の入射から離れた位置に形成することが望ましいことが分かった。

25 比較例 2 の記録媒体においては、図 1 7 に示すような吸収特性が得られ、発振中心波長 8 0 0 、 8 6 0 、 9 3 0 n m のレーザー光を用いて記録を行ったとき、実施例 4 の記録媒体に比較して地肌濃度が高くなり、視認性が著しく悪化した。

また、第 2 の記録層及び第 1 の記録層を単独で記録すること

は、色かぶりが生じるため不可能であった。

このことから、記録層中の光－熱変換組成物と可逆性感熱発色組成物とを分離・独立させて形成する場合には、光－熱変換組成物を結晶状態の薄層として形成するのではなく、バインダーに溶解させたものを塗布することにより形成することが望ましいことが分かった。

比較例 3 の記録媒体においては、図 18 に示すような吸収特性が得られ、発振中心波長 785、860、980 nm のレーザー光を用いて記録を行ったとき、実施例 1 の記録媒体に比較して地肌濃度が高くなり、視認性が著しく悪化した。

また、第 2 の記録層及び第 1 の記録層を単独で記録することは、色かぶりが生じるため不可能であった。

このことから、光－熱変換組成物としては、イミニウム塩色素やニッケル錯体色素よりも、フタロシアニン、ナフタロシアニン系色素、またはシアニン、スクアリリウム、クロコニウム系等のポリメチン系色素等、吸収体の狭い色素が好適であることが分かった。

比較例 4 の記録媒体においては、図 19 に示すような吸収特性が得られ、発振中心波長 785、860、980 nm のレーザー光を用いて記録を行ったとき、色かぶりが生じてしまい、第 2 の記録層及び第 1 の記録層を単独で記録することが不可能であった。

このことから、吸収波長が長い光－熱変換組成物を含有する記録層から順に、支持基板側から積層させることが望ましいことが分かった。

比較例 5 の記録媒体においては、図 20 に示すような吸収特

性が得られ、発振中心波長 800、860、930 nm のレーザー光を用いて記録を行ったとき、実施例 1 の記録媒体に比較して地肌濃度が高くなってしまい、視認性が著しく悪化した。

このことから、記録媒体が消色状態のとき、各記録層の発色
5 波長における反射濃度は 0.6 以下になることが好適であることが確かめられた。

比較例 6 の記録媒体においては、図 21 に示すような吸収特性が得られ、発振中心波長 800、830、860 nm のレーザー光で記録を行ったとき、色かぶりが生じてしまい、第 2
10 の記録層及び第 1 の記録層を単独で記録することが不可能であった。

このことから、記録を行うレーザー光の発振中心波長は、互いに 40 nm 以上離して設定するのが好ましいことが示された。

15 比較例 7 の記録媒体においては、図 22 に示すような吸収特性が得られ、発振中心波長 800、860、930 nm のレーザー光で記録を行ったが、記録を行うレーザー光の発振中心波長 λ_N と、対応する記録層中の光-熱変換組成物の吸収ピーク波長 $\lambda_{\max N}$ とのズレが大きいため、色かぶりが生じてしまい、
20 第 2 の記録層及び第 1 の記録層を単独で記録することが不可能であった。

このことから、記録を行うレーザー光の発振中心波長 λ_N と、対応する記録層中の光-熱変換組成物の吸収ピーク波長 $\lambda_{\max N}$ との関係が、 $(\lambda_{\max N} - 15 \text{ nm}) < \lambda_N < (\lambda_{\max N} + 2$
25 $0 \text{ nm})$ とするのが好ましいことが確かめられた。

比較例 8 の記録媒体においては、図 23 に示すような吸収特

性が得られ、発振中心波長 800、860、930 nm のレーザー光で記録を行った。

この例においては、第 2 の記録層において、 $(\lambda_{\max N} - 15 \text{ nm}) < \lambda_N < (\lambda_{\max N} + 20 \text{ nm})$ の条件を満たさないが、イエロー、マゼンタ、シアンの画像の発色が良く、色かぶりが生じなかった。

しかし、実施例 1、実施例 5、実施例 6 の記録媒体と比較すると、光-熱変換組成物（色素）の添加量が約 2 倍にも達するのにもかかわらず、記録の感度（記録される線幅と、画像の反射濃度）がほぼ同等となった。よって使用する色素の添加量が極端に多くなり、コスト、地肌濃度、溶解性に問題が生じた。

このように、実用上十分な記録感度を、コスト、地肌濃度、及び材料の溶解性の問題から考慮すれば、記録を行うレーザー光の発振中心波長 λ_N と、対応する記録層中の光-熱変換組成物の吸収ピーク波長 $\lambda_{\max N}$ の関係が、 $(\lambda_{\max N} - 15 \text{ nm}) < \lambda_N < (\lambda_{\max N} + 20 \text{ nm})$ とするのが好ましいことが明らかになった。

比較例 9 の記録媒体においては、図 24 に示すような吸収特性が得られ、発振中心波長 800、860、930 nm のレーザー光で記録を行ったところ、イエロー、マゼンタ、シアンの画像の発色が良く、色かぶりも生じなかった。

この例は、第 2 の記録層に関し、実施例 1 の記録媒体と比較して光-熱変換組成物（色素）の添加量が約 2 倍にして吸光度を 1.5 よりも大きくしたものであるが、光-熱変換組成物（色素）の添加量が約 2 倍であるにもかかわらず、記録の感度（記録される線幅と、画像の反射濃度）はほぼ同等であり、逆に地

肌の濃度が高くなり視認性が低下するという不都合を生じた。

このように、実用上十分な記録感度を、コスト、地肌濃度、及び材料の溶解性の問題から考慮すれば、記録を行うレーザー光の発振中心波長 λ_N における、対応する記録層中の光-熱変換組成物の吸光度 $Abs.N(\lambda_N)$ の関係が、 $1.5 > Abs.N(\lambda_N)$ であるのが好ましいことが明らかになった。

比較例10の記録媒体においては、図25に示すような吸収特性が得られ、発振中心波長800、860、930nmのレーザー光で記録を行ったとき、実施例1の記録媒体に比較して、第2の記録層の記録感度が低下した。

また第2の記録層を単独で記録することは、色かぶりが生じてしまい不可能であった。

このことから、記録を行うレーザー光の発振中心波長 λ_N における、対応する記録層中の光-熱変換組成物の吸光度 $Abs.N(\lambda_N)$ の関係が、 $Abs.N(\lambda_N) > 0.6$ であるのが好ましいことが確かめられた。

比較例11の記録媒体においては、図26に示すような吸収特性が得られ、発振中心波長800、860、930nmのレーザー光で記録を行ったときに、イエロー、マゼンタ、シアンの画像の発色が良く、色かぶりも生じなかった。

この例は、第3の記録層に関し、実施例1の記録媒体と比較して光-熱変換組成物（色素）の添加量を約2倍にして吸光度を1.5よりも大きくしたものであるが、光-熱変換組成物（色素）の添加量が約2倍であるにもかかわらず、記録の感度（記録される線幅と、画像の反射濃度）はほぼ同等であり、逆に地肌の濃度が高くなり視認性が低下するという不都合を生じた。

このことから、実用上十分な記録感度を、コスト、地肌濃度、及び材料の溶解性の問題から考慮すれば、記録を行うレーザー光の発振中心波長 λ_N における、対応する記録層中の光-熱変換組成物の吸光度 $Abs.N(\lambda_N)$ の関係が、 $1.5 > Abs.N(\lambda_N)$ であるのが好ましいことが確かめられた。

比較例12の記録媒体においては、図27に示すような吸収特性が得られた。

この例は、第3の記録層に関し、実施例1の記録媒体と比較して吸光度を0.6未満としたものであるが、発振中心波長800、860、930nmのレーザー光で記録を行ったとき、実施例1の記録媒体に比べ、第3の記録層の記録感度が低くなった。

また、色かぶりが生じてしまい、第3の記録層を単独で記録することは不可能であった。

このことから、記録を行うレーザー光の発振中心波長 λ_N における、対応する記録層中の光-熱変換組成物の吸光度 $Abs.N(\lambda_N)$ の関係が、 $Abs.N(\lambda_N) > 0.6$ であるのが好ましいことが確かめられた。

20 産業上の利用可能性

本発明によれば、第1～第nの記録層の近赤外域における吸収ピーク波長を、それぞれ、 λ_{max1} 、 λ_{max2} 、…、 λ_{maxn} としたとき、 $\lambda_{max1} > \lambda_{max2} > \dots > \lambda_{maxn}$ に特定し、波長選択した近赤外レーザー光を記録媒体に照射することにより、所望の記録層を選択的に発熱せしめ、可逆的な発色状態と消色状態との変換を行うことができ、色かぶりが無く、明瞭な記録、及び消

去を行うことができた。

請 求 の 範 囲

1. 支持基板の面方向に、互いに発色色相の異なる可逆性感熱発色組成物を含む、第1～第nの記録層が、支持基板側から
5 順次、分離・独立して形成されてなり、

上記第1～第nの記録層は、それぞれ異なる波長域の近赤外光を吸収して発熱する、光－熱変換組成物を含有しており、

上記第1～第nの記録層の近赤外域における吸収ピーク波長を、それぞれ、

10 $\lambda_{\max 1}$ 、 $\lambda_{\max 2}$ 、…、 $\lambda_{\max n}$ としたとき、…

$1500\text{ nm} > \lambda_{\max 1} > \lambda_{\max 2} > \dots > \lambda_{\max n} > 750\text{ nm}$

の関係を有していることを特徴とする可逆性多色記録媒体。

2. 上記可逆性感熱発色組成物は、電子供与性を有する呈色性化合物と、電子受容性を有する顕・減色剤とを含有し、

15 上記電子供与性を有する呈色性化合物と、上記電子受容性を有する顕・減色剤との間の可逆的反応により、上記記録層を発色あるいは消色の二状態間に、可逆的に変化するようになされていることを特徴とする請求項1に記載の可逆性多色記録媒体。

20 3. 上記記録層が消色状態にあるときの、当該記録層の発色ピーク波長における反射濃度が、0.6以下であることを特徴とする請求項1に記載の可逆性多色記録媒体。

4. 上記光－熱変換組成物を含有する、上記支持基板から第N番目に積層されてなる記録層の、波長 λ における吸光度 $Abs.N(\lambda)$ が、下記に示す関係を有していることを特徴とする
25 請求項2に記載の可逆性多色記録媒体。

$$1.5 > \text{Abs. } N(\lambda_N) > 0.6$$

$$\text{Abs. } 1(\lambda_1) > 0.6$$

$$\text{Abs. } N(\lambda_{N-1}), \dots, \text{Abs. } N(\lambda_2), \text{Abs. } N(\lambda_1) < 0.2 \quad (\text{但し、} N = 2, 3 \dots, n \text{ とする。})$$

- 5 5. 上記第1～第nの記録層の近赤外域における吸収ピーク波長 ($\lambda_{\max 1}, \lambda_{\max 2}, \dots, \lambda_{\max n}$) と、上記第1～第nの記録層に対してそれぞれ照射するレーザー光の発振中心波長 ($\lambda_{11} \dots, \lambda_n$) とが、下記の関係を有していることを特徴とする請求項1に記載の可逆性多色記録媒体。

$$10 \quad (\lambda_{\max N} - 15 \text{ nm}) < \lambda_N < (\lambda_{\max N} + 20 \text{ nm})$$

$$(N = 2, \dots, n)$$

6. 上記光－熱変換組成物と、上記可逆性感熱発色組成物とが、混合された状態で上記記録層中に含有されていることを特徴とする請求項1に記載の可逆性多色記録媒体。

- 15 7. 上記光－熱変換組成物と、上記可逆性感熱発色組成物とが、互いに分離された状態で上記記録層中に含有されていることを特徴とする請求項1に記載の可逆性多色記録媒体。

8. 上記光－熱変換組成物が、樹脂バインダーにより分離されていることを特徴とする請求項7に記載の可逆性多色記録媒体。

- 20 9. 上記第1～第nの記録層の上層に、上記第1～第nの記録層とは発色色相の異なる可逆性感熱発色組成物を含有する、上層記録層が積層形成されてなり、

- 上記上層記録層には、上記光－熱変換組成物が含有されていないことを特徴とする請求項1に記載の可逆性多色記録媒体。

10. 上記第1～第nの記録層が、それぞれ断熱層を介して

積層形成されたことを特徴とする請求項 1 に記載の可逆性多色記録媒体。

1 1 . 上記記録層の積層数が、2 ～ 4 層であること特徴とする請求項 1 に記載の可逆性多色記録媒体。

5 1 2 . 上記記録層の積層数が、4 層であり、それぞれの記録層の発色色相がイエロー、シアン、マゼンタ、ブラックから選定されたものであることを特徴とする請求項 1 1 に記載の可逆性多色記録媒体。

10 1 3 . 上記記録層の積層数が 3 層であり、それぞれの記録層の発色色相が、イエロー、シアン、マゼンダから選定されたものであることを特徴とする請求項 1 1 に記載の可逆性多色記録媒体。

1 4 . 最表面に保護層が形成されていることを特徴とする請求項 1 に記載の可逆性多色記録媒体。

15 1 5 . 上記第 1 ～ 第 n の記録層のうち、上記支持基板に隣接して形成された第 1 の記録層を除いた第 2 ～ 第 n の記録層中の光－熱変換組成物が、有機系色素を含有しているものであることを特徴とする請求項 1 に記載の可逆性多色記録媒体。

20 1 6 . 上記有機系色素が、フタロシアニン、ナフタロシアニン系色素、またはシアニン、スクアリリウム、クロコニウム系の少なくともいずれか一種よりなるポリメチン系色素であることを特徴とする請求項 1 5 に記載の可逆性多色記録媒体。

25 1 7 . 支持基板の面方向に、互いに発色色相の異なる可逆性感熱発色組成物を含む、第 1 ～ 第 n の記録層が、支持基板側から順次、分離・独立して形成されてなり、上記第 1 ～ 第 n の記録層は、それぞれ異なる波長域の近赤外光を吸収して発熱する、

光－熱変換組成物を含有しており、上記第1～第nの記録層の近赤外域における吸収ピーク波長を $\lambda_{\max 1}$ 、 $\lambda_{\max 2}$ 、 \dots 、 $\lambda_{\max n}$ としたとき、

$$1500\text{ nm} > \lambda_{\max 1} > \lambda_{\max 2} > \dots > \lambda_{\max n} > 750\text{ nm}$$

5 の関係を有している可逆性多色記録媒体を用いて、

発振中心波長(λ_1 、 λ_2 、 \dots 、 λ_n)が、それぞれ750 nm～1500 nmの範囲にある、任意に選択された複数のレーザー光を照射することによって、記録または消去を行うことを特徴とする可逆性多色記録媒体の記録方法。

10 18. 上記複数のレーザー光源が半導体レーザーであることを特徴とする、請求項17に記載の可逆性多色記録媒体の記録方法。

19. 上記複数のレーザー光の発振中心波長(λ_1 、 λ_2 、 \dots 、 λ_n)が、互いに40 nm以上、離れた波長に選択されてなることを特徴とする請求項17に記載の可逆性多色記録媒体の記録方法。

20. 上記発振中心波長が異なる複数のレーザー光の総数が、上記第1～第nの記録層に含有されている互いに異なる波長域の光を吸収して発熱する光－熱変換組成物の数と同じであることを特徴とする請求項17に記載の可逆性多色記録媒体の記録方法。

21. 上記光－熱変換組成物を含有する、上記支持基板から第N番目に積層されてなる記録層の、波長 λ における吸光度 $A_{bs. N}(\lambda)$ と、記録光である照射レーザー光の発振中心波長(λ_1 、 λ_2 、 \dots 、 λ_n)とが、下記に示す関係を有していることを特徴とする請求項17に記載の可逆性多色記録媒体の記

録方法。

$$1.5 > \text{Abs. } N(\lambda_N) > 0.6$$

$$\text{Abs. } 1(\lambda_1) > 0.6$$

$$\text{Abs. } N(\lambda_{N-1}), \dots, \text{Abs. } N(\lambda_2), \text{Abs.}$$

$$5 \quad N(\lambda_1) < 0.2$$

(但し、 $N = 2, 3, \dots, n$ とする。)

22. 上記第1～第 n の記録層の、近赤外域における吸収ピーク波長 ($\lambda_{\max 1}, \lambda_{\max 2}, \dots, \lambda_{\max n}$) が、

上記複数のレーザー光の発振中心波長 ($\lambda_1, \lambda_2, \dots, \lambda_n$)

10 と、

下記の関係を有していることを特徴とする請求項17に記載の可逆性多色記録媒体の記録方法。

$$(\lambda_{\max N} - 15 \text{ nm}) < \lambda_N < (\lambda_{\max N} + 20 \text{ nm}) \quad (N = 2, \dots, n)$$

1/14

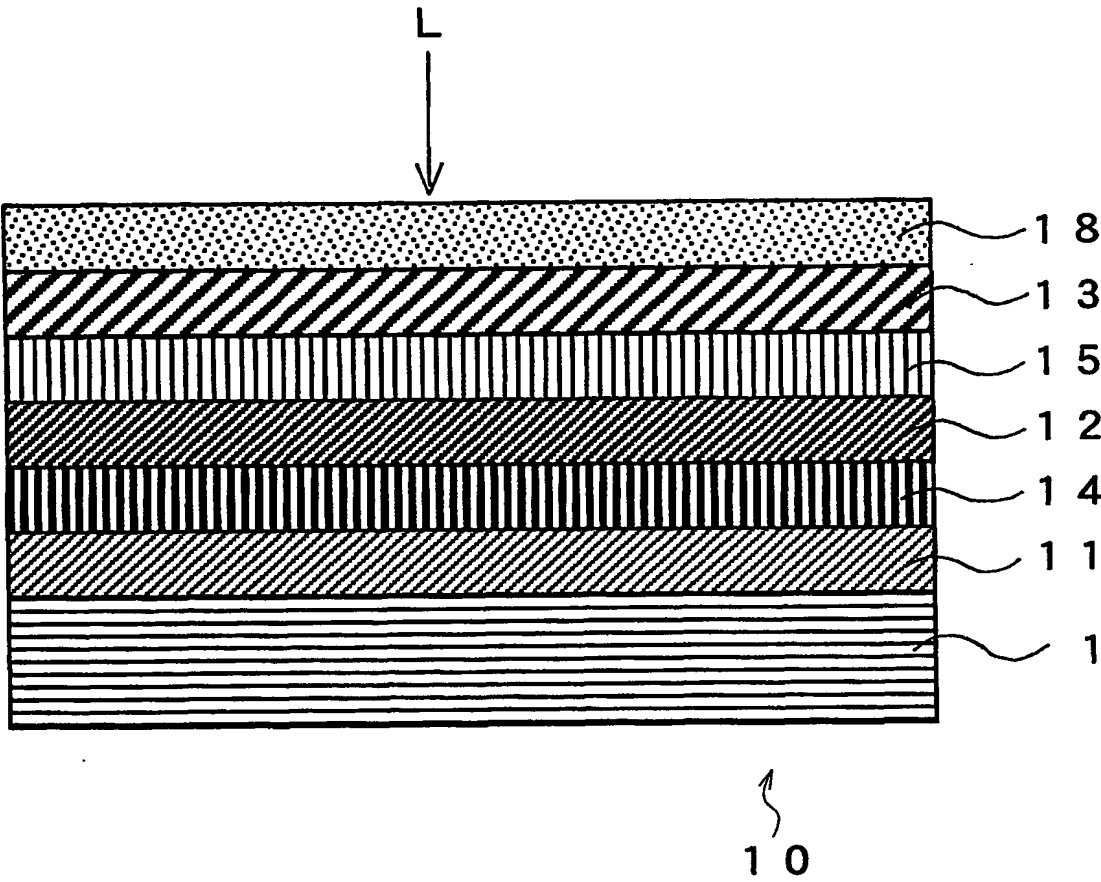


Fig.1

2/14

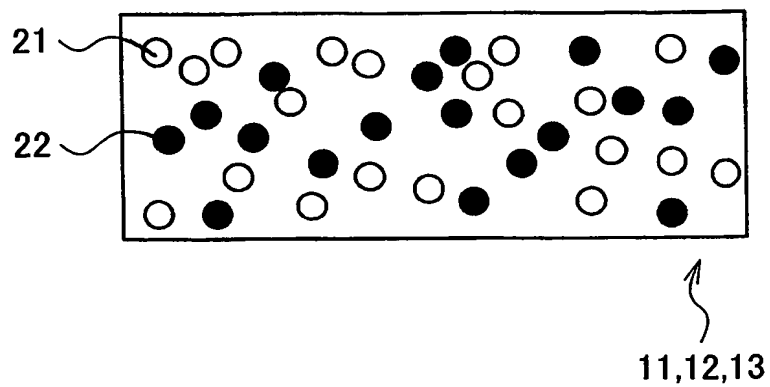


Fig. 2

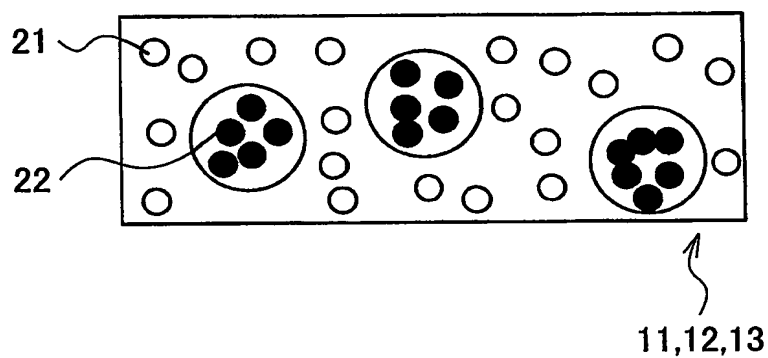


Fig. 3

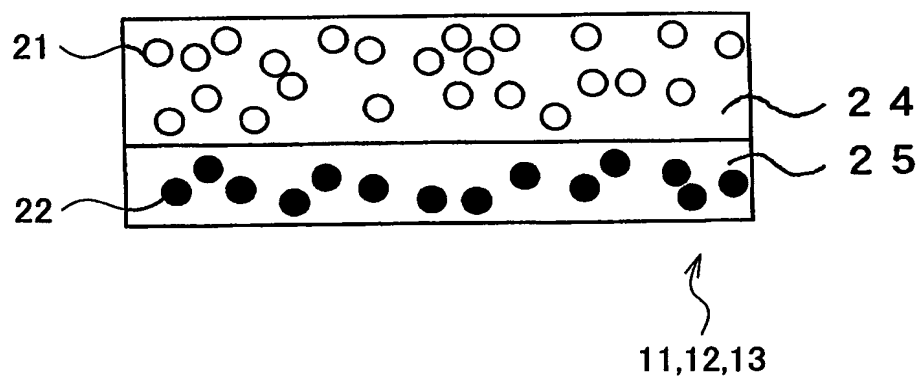


Fig. 4

3/14

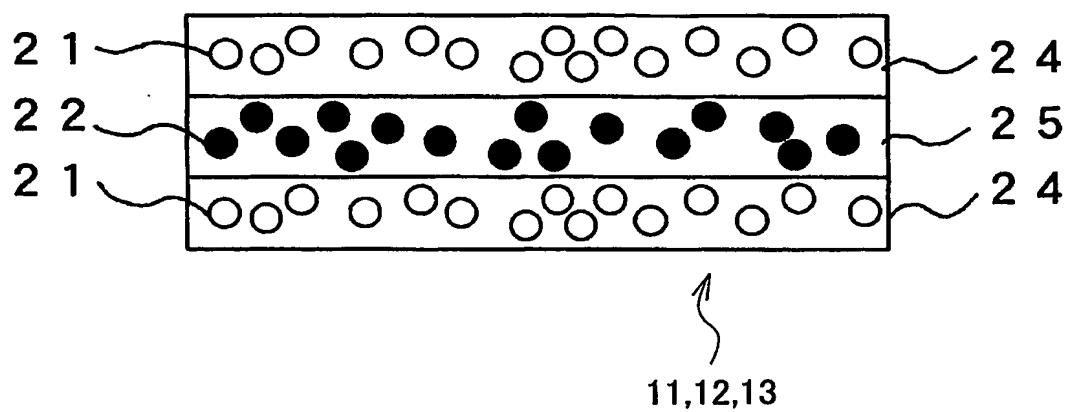


Fig.5

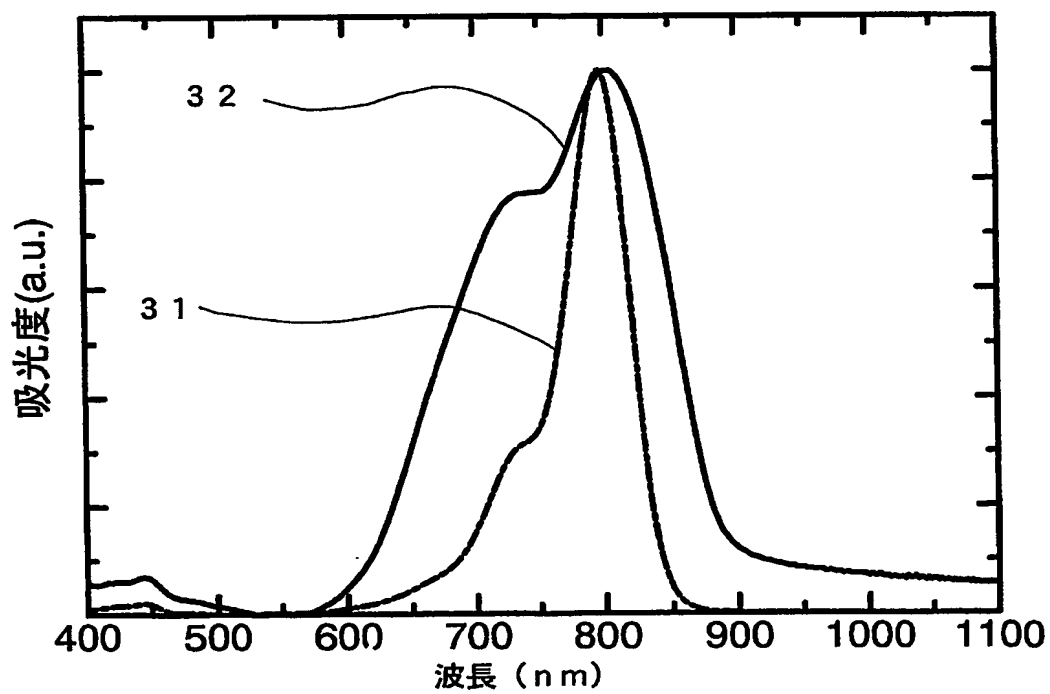


Fig.6

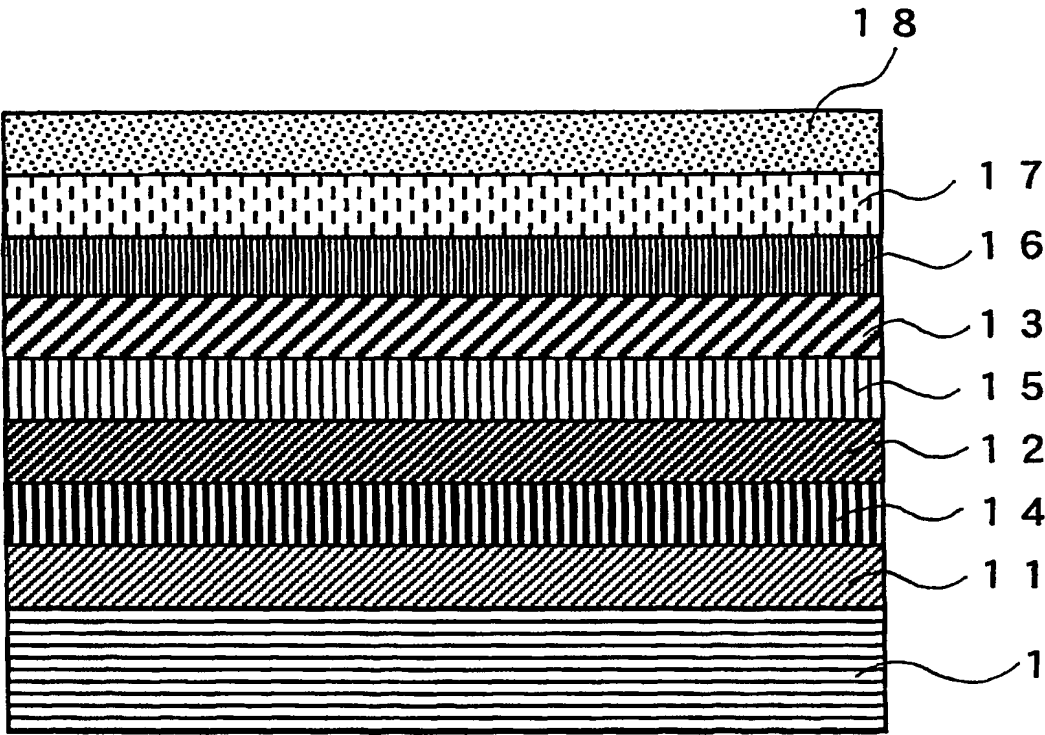


Fig.7

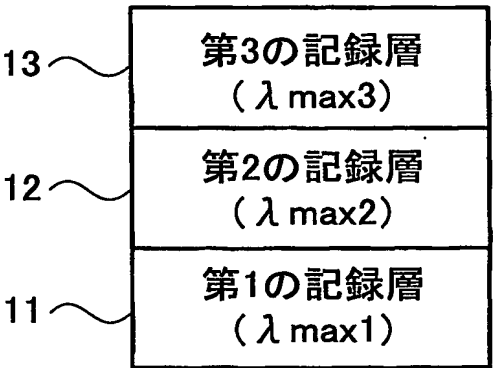


Fig.8A

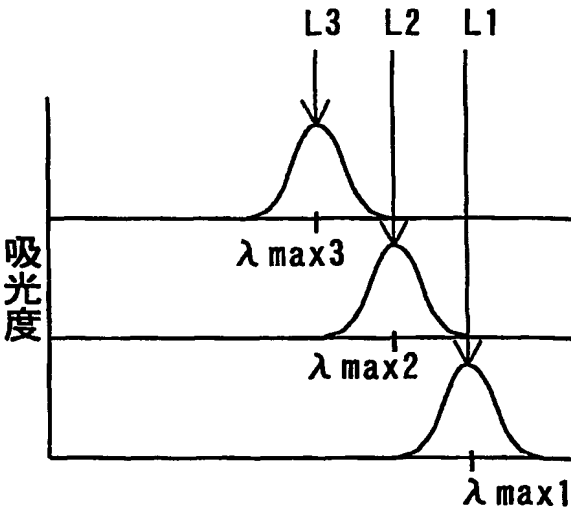


Fig.8B

5/14

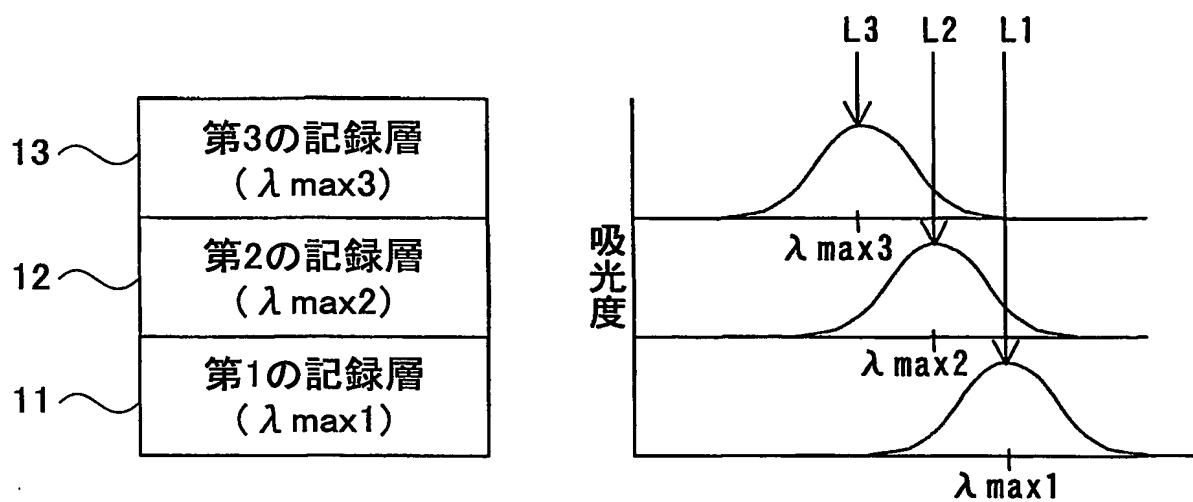


Fig.9A

Fig.9B

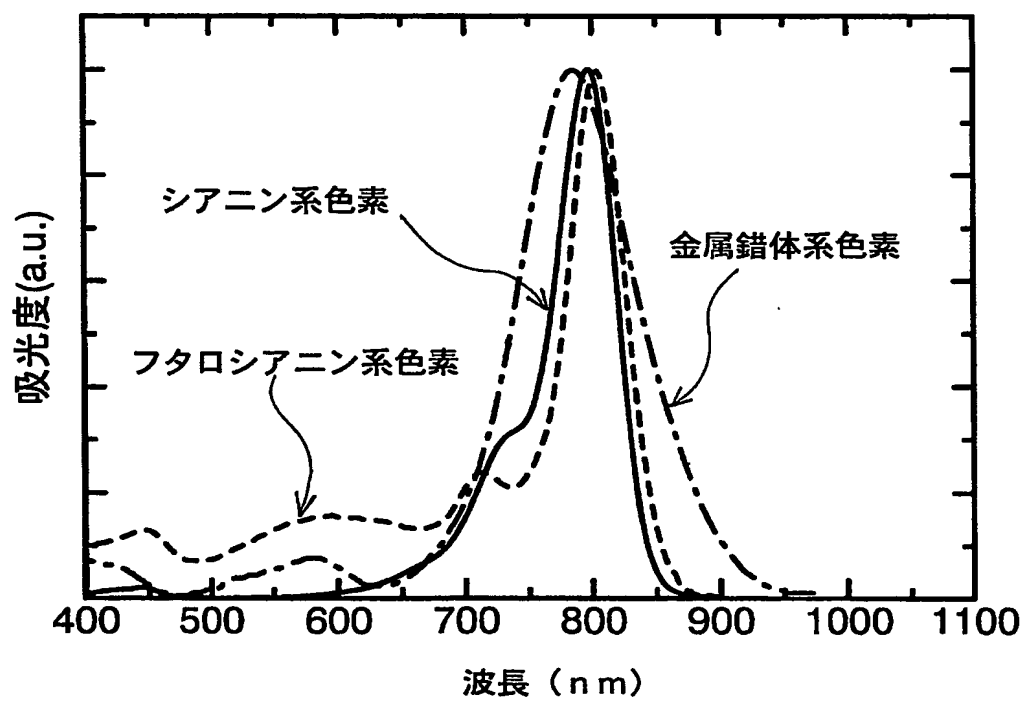


Fig.10

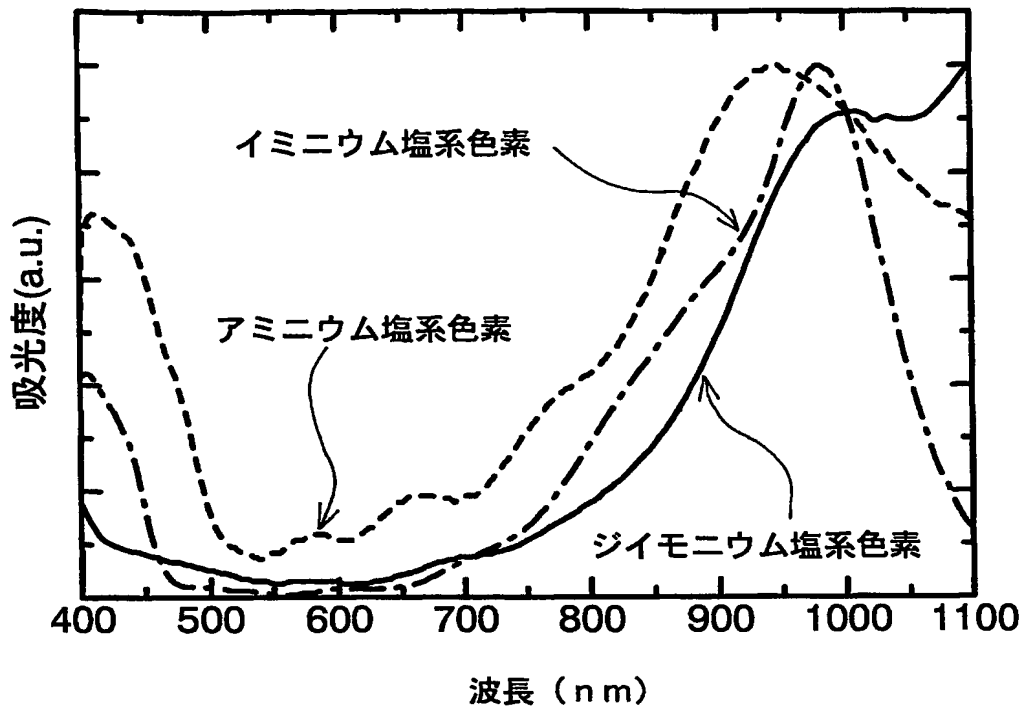


Fig.11

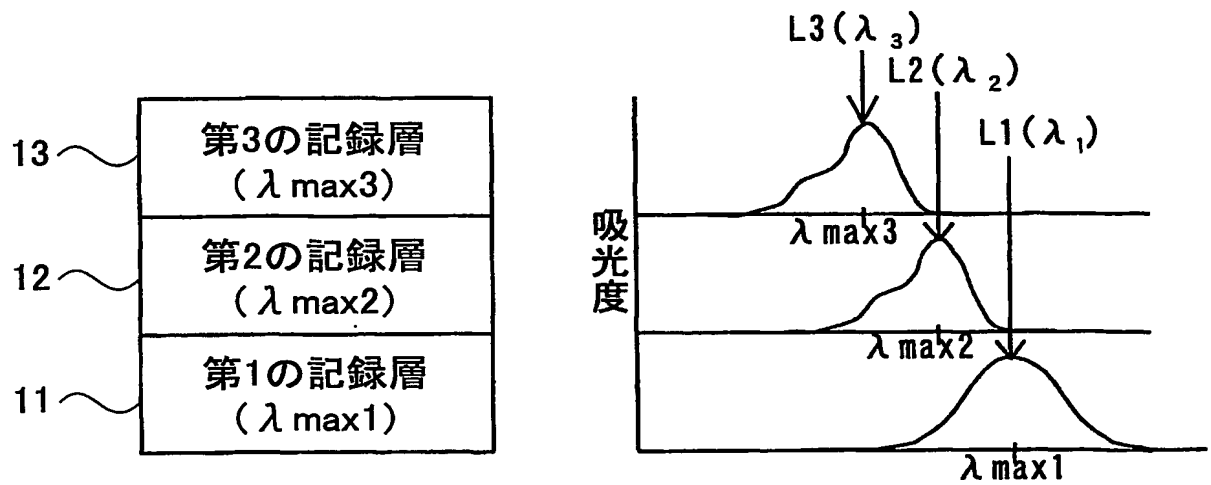


Fig.12A

Fig.12B

7/14

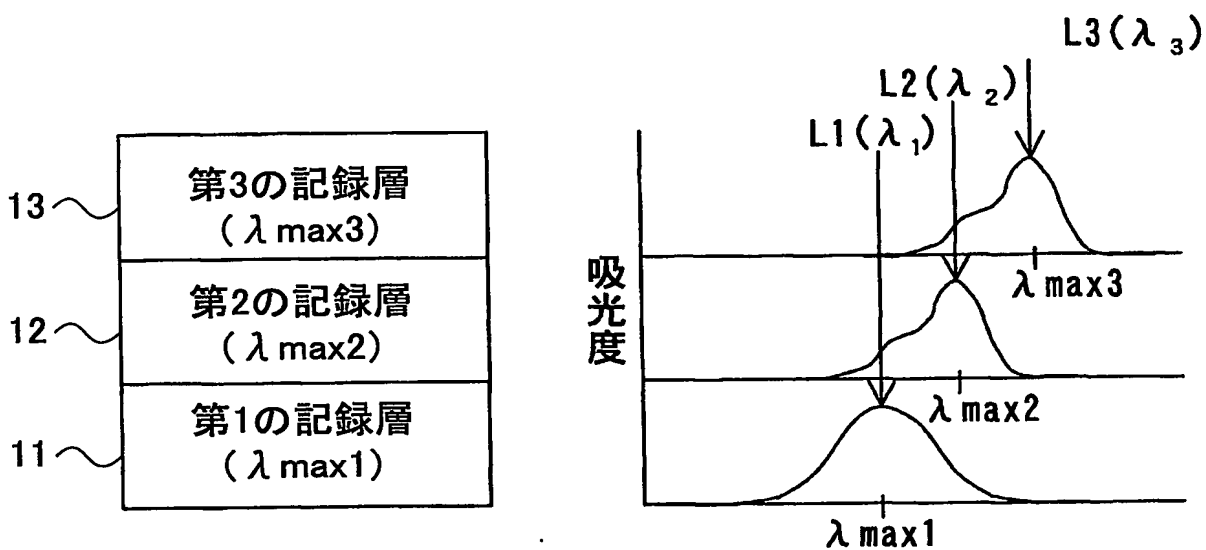


Fig.13A

Fig.13B

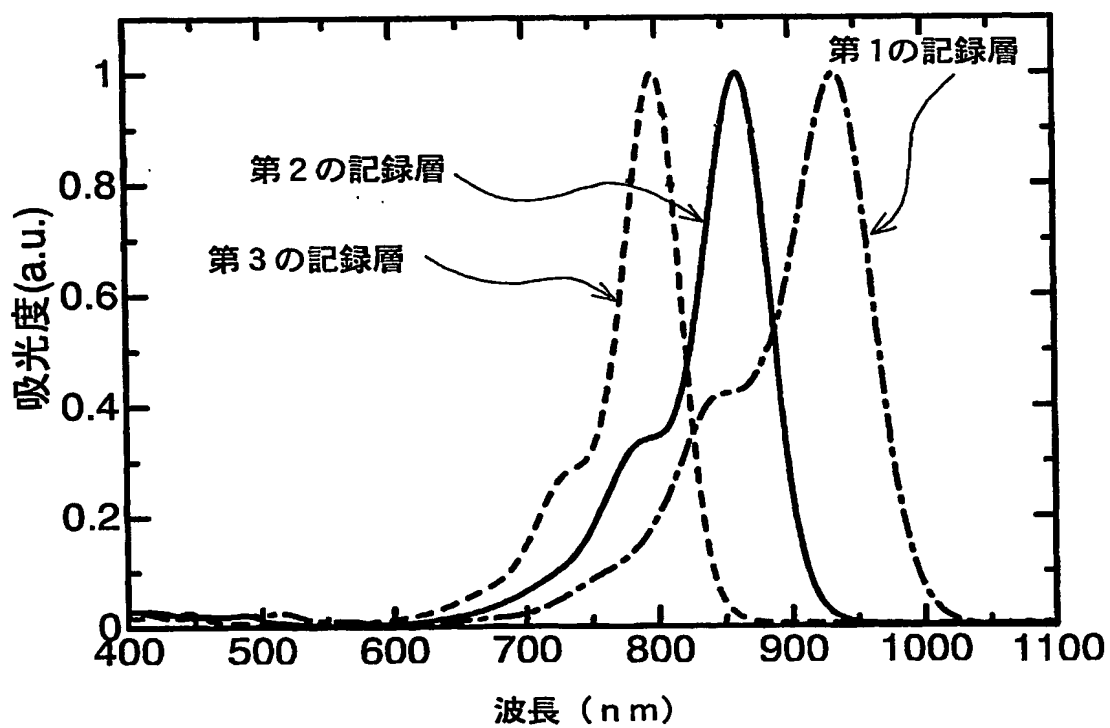


Fig.14

8/14

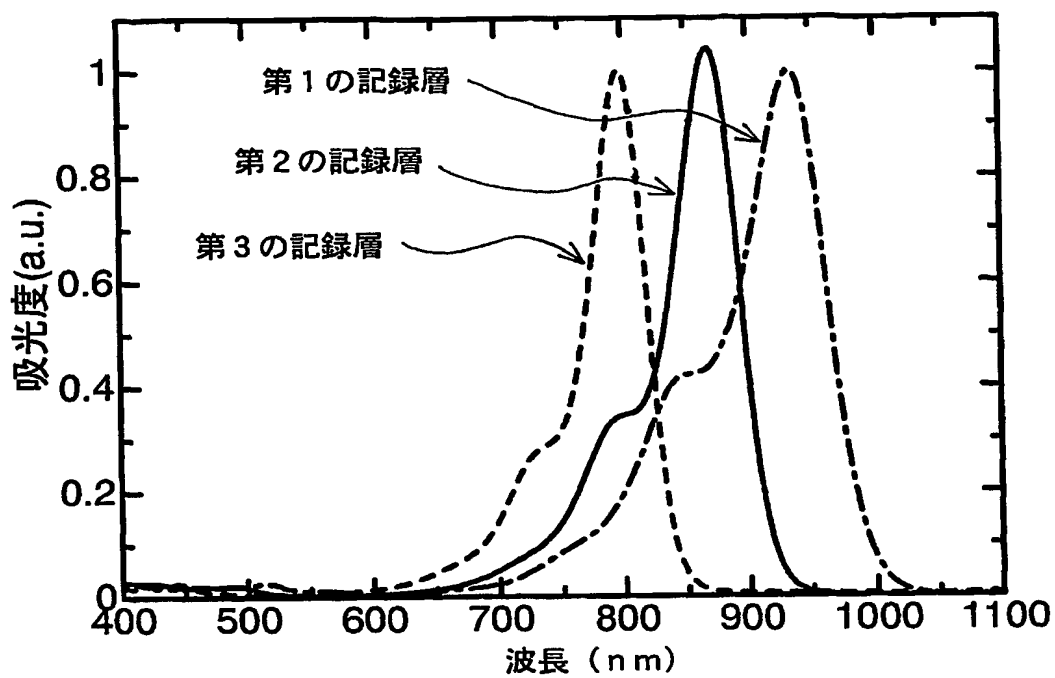


Fig.15

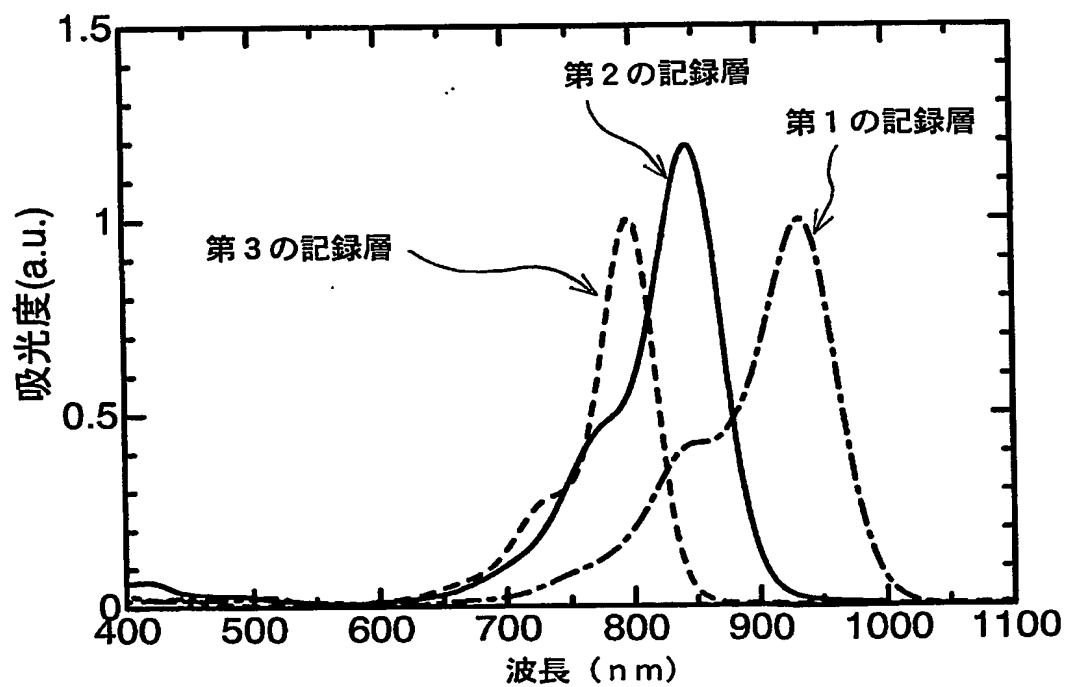


Fig.16

9/14

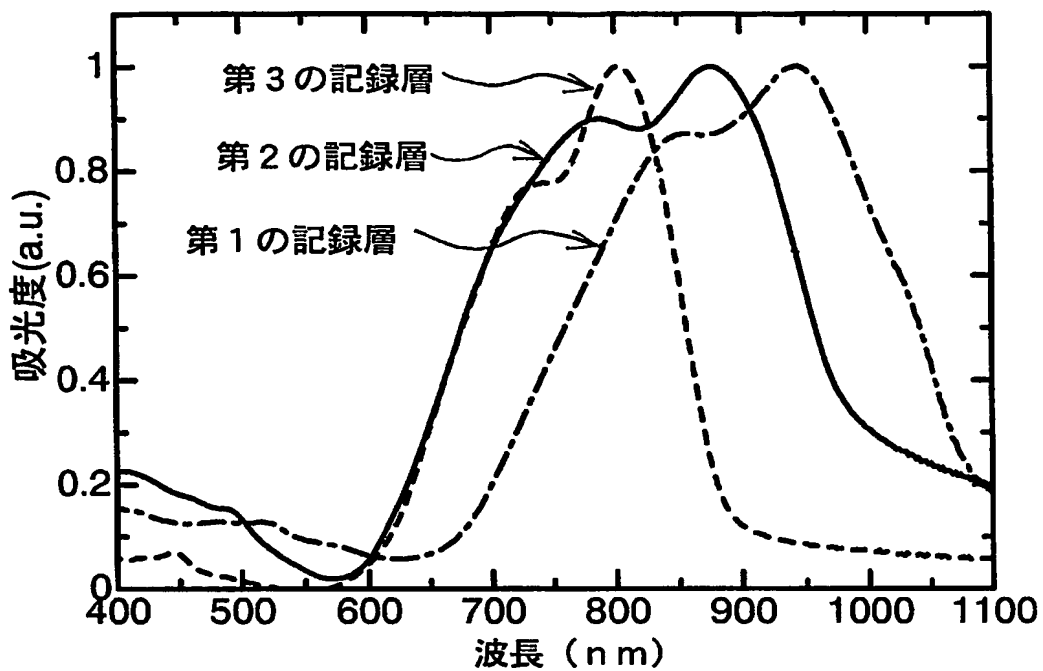


Fig.17

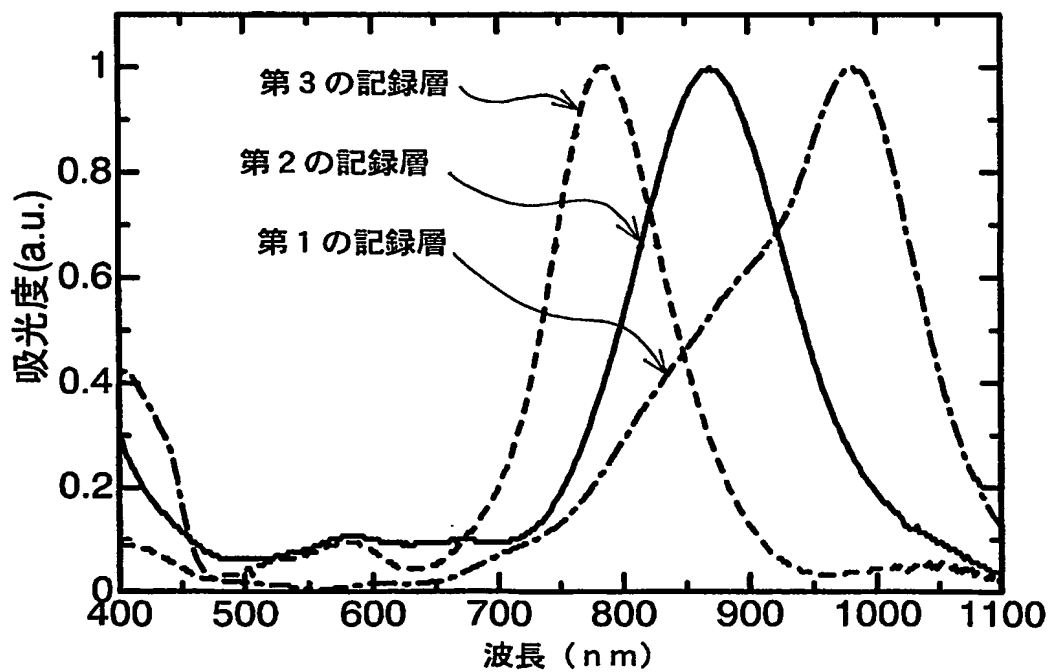


Fig.18

10/14

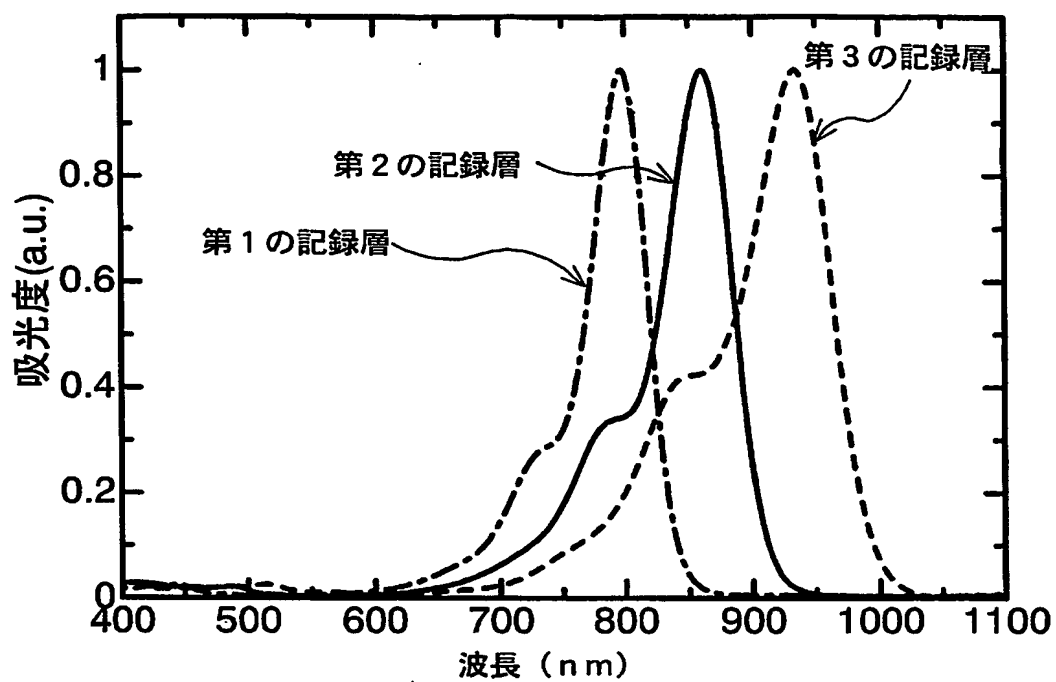


Fig.19

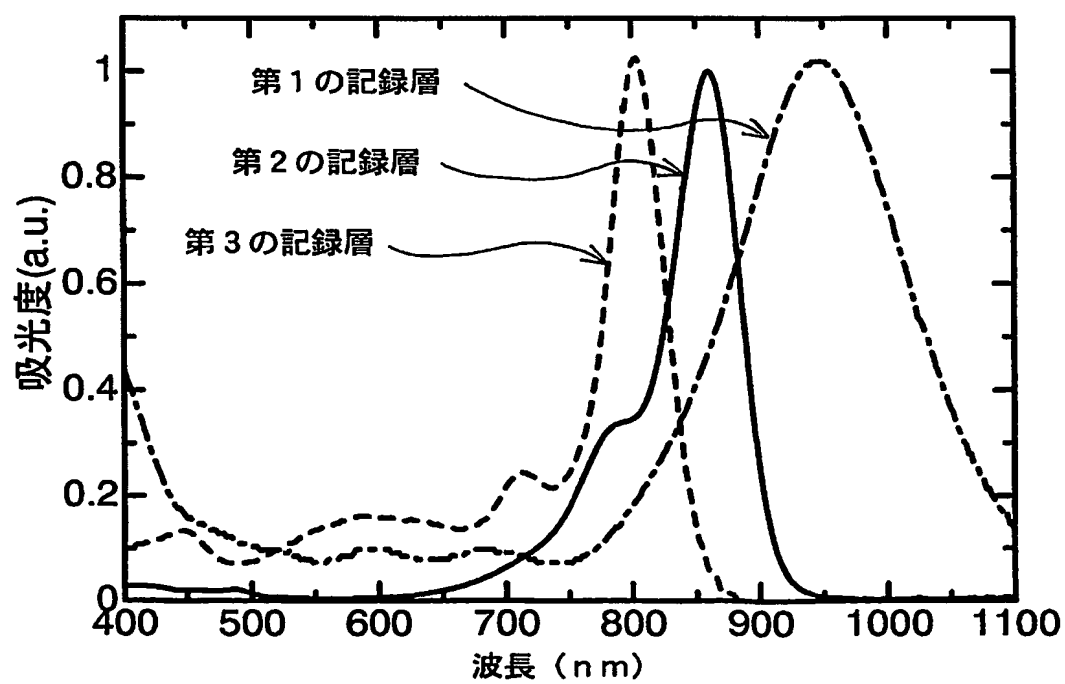


Fig.20

11/14

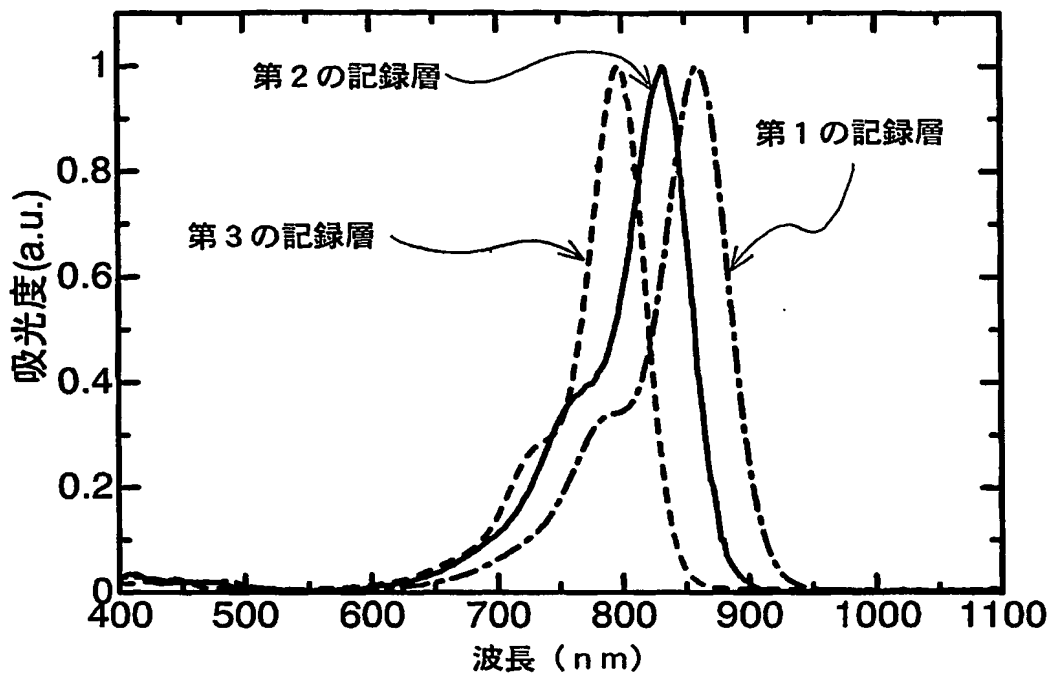


Fig.21

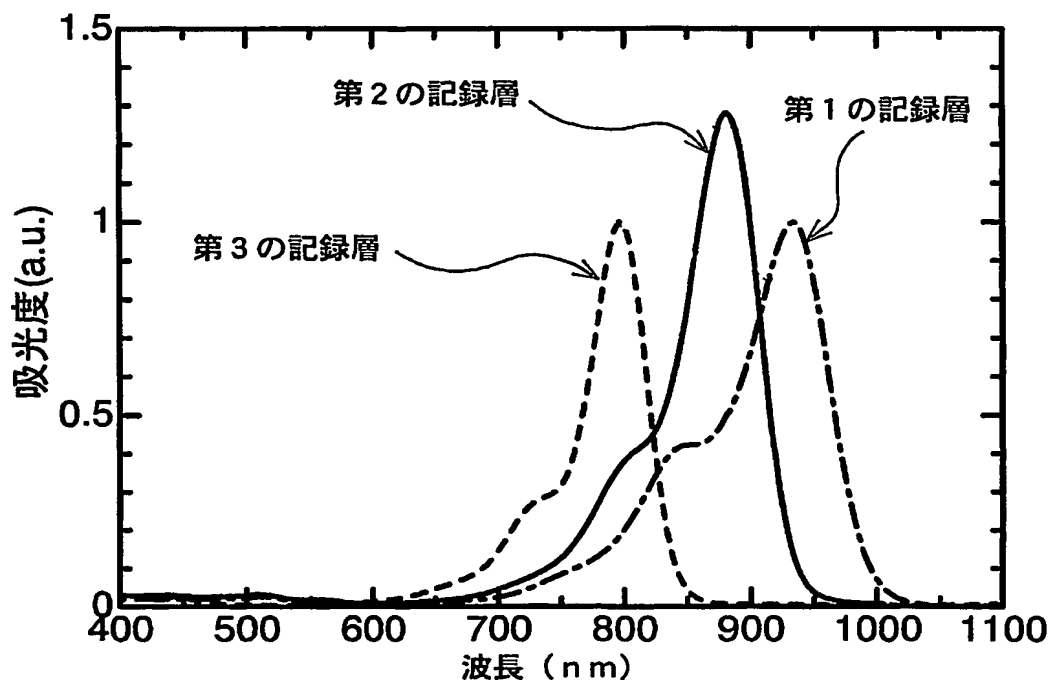


Fig.22

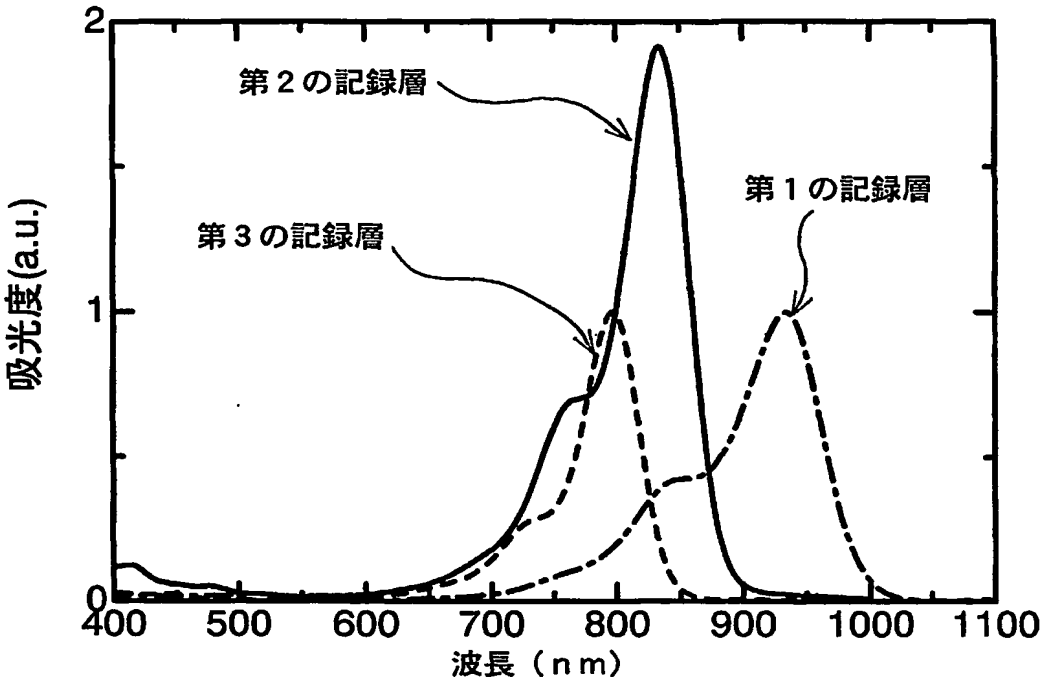


Fig.23

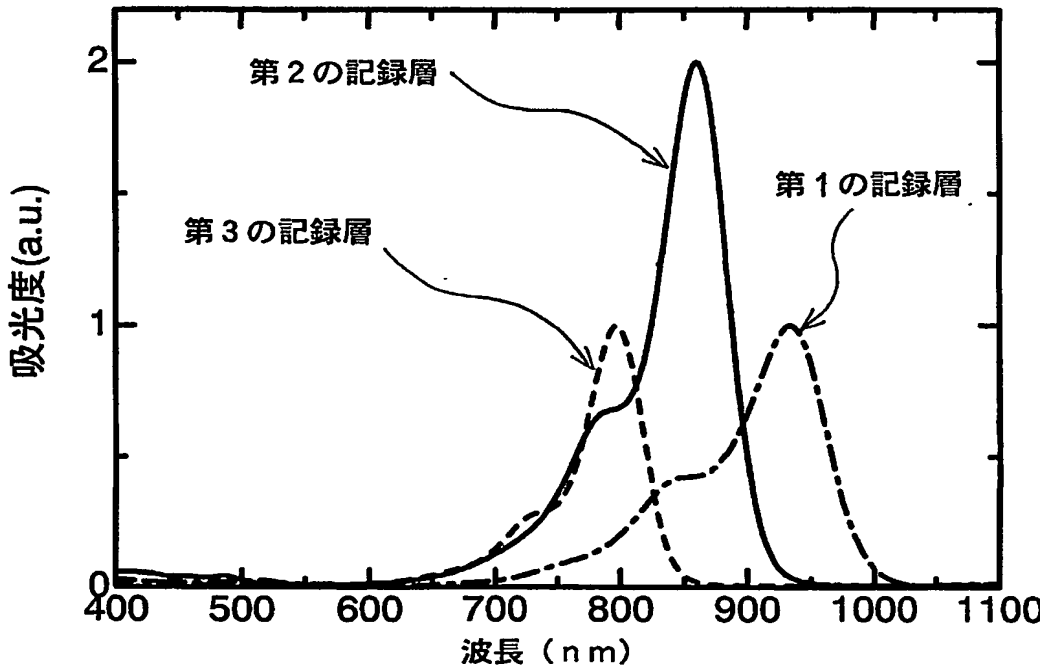


Fig.24

13/14

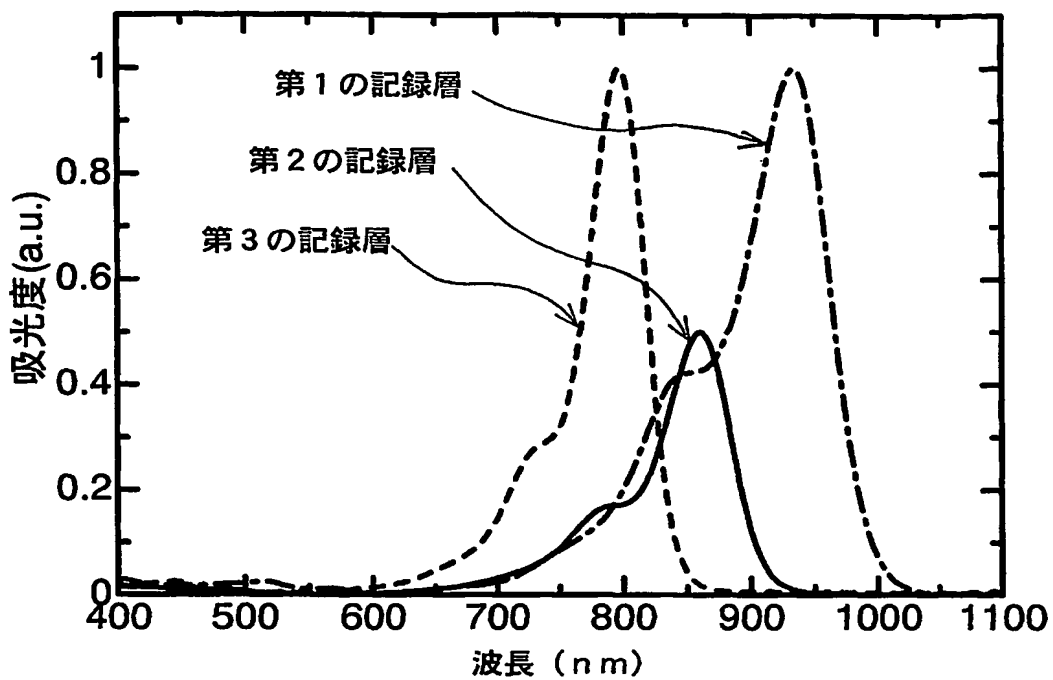


Fig.25

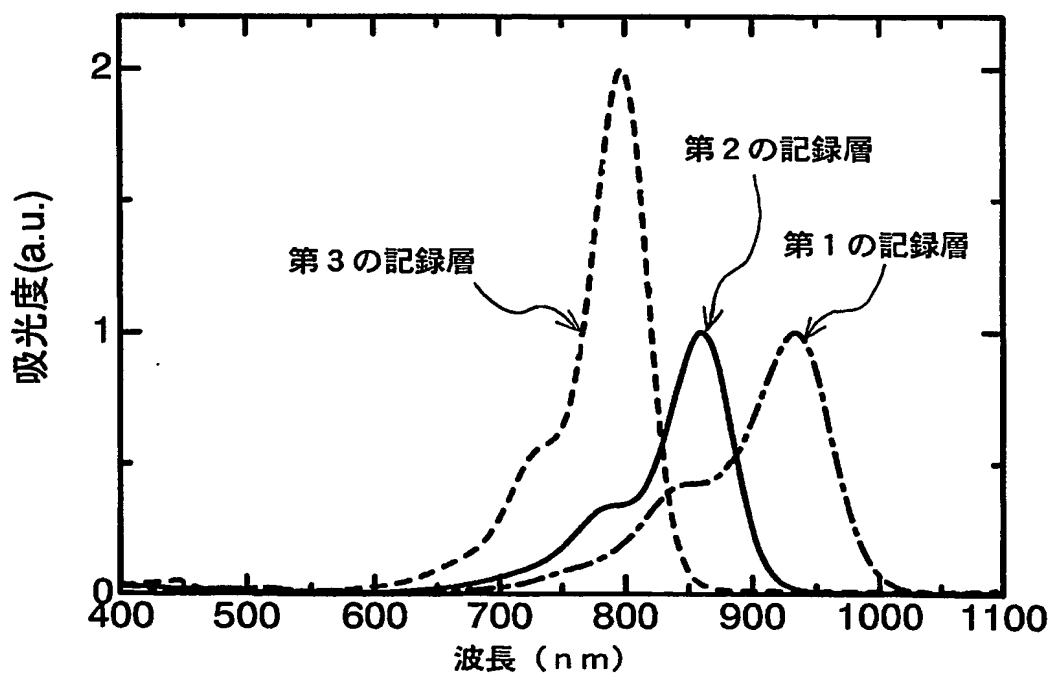


Fig.26

14/14

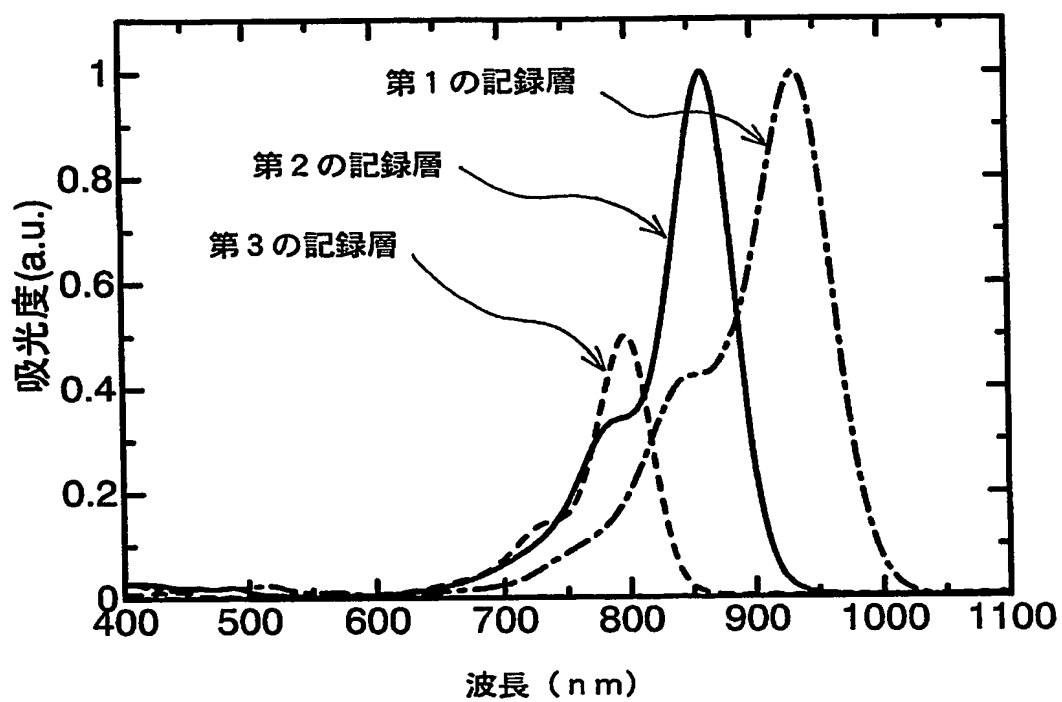


Fig.27

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/012035

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ B41M5/34, B41M5/28, B41M5/30, B41M5/40

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ B41M5/34, B41M5/28, B41M5/30, B41M5/40

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2004
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2004	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2004

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2001-1645 A (Gunze Ltd.), 09 January, 2001 (09.01.01), Full text; all drawings (Family: none)	1-22
Y	JP 7-228048 A (Fuji Photo Film Co., Ltd.), 29 August, 1995 (29.08.959, Claims; Par. Nos. [0008], [0010], [0035] to [0126], [0128], [0160], [0184] to [0187] (Family: none)	1-22
P, X	JP 2003-266941 A (Sony Corp.), 25 September, 2003 (25.09.03), Full text; all drawings (Family: none)	1-22

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
01 November, 2004 (01.11.04)Date of mailing of the international search report
16 November, 2004 (16.11.04)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/012035

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P, X	WO 2004/41543 A1 (Sony Corp.), 21 May, 2004 (21.05.04), Full text; all drawings & JP 2004-155010 A	1-22
A	JP 59-89192 A (Kanzaki Paper Mfg. Co., Ltd.), 23 May, 1984 (23.05.84), Full text; all drawings & US 4529992 A	1
A	JP 61-205182 A (Kabushiki Kaisha Tomoeekawa Seisakusho), 11 September, 1986 (11.09.86), Full text; all drawings (Family: none)	1

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ B41M5/34, B41M5/28, B41M5/30, B41M5/40

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ B41M5/34, B41M5/28, B41M5/30, B41M5/40

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1922-1996年

日本国公開実用新案公報 1971-2004年

日本国登録実用新案公報 1994-2004年

日本国実用新案登録公報 1996-2004年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	JP 2001-1645 A (グンゼ株式会社) 2001.01.09, 全文, 全図 (ファミリーなし)	1-22
Y	JP 7-228048 A (富士写真フイルム株式会社) 1995.08.29, 【特許請求の範囲】, 【0008】, 【0010】, 【0035】-【0126】, 【0128】, 【0160】, 【0184】-【0187】 (ファミリーなし)	1-22
P, X	JP 2003-266941 A (ソニー株式会社) 2003.09.25, 全文, 全図 (ファミリーなし)	1-22

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

01.11.2004

国際調査報告の発送日

16.11.2004

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

野田 定文

2H

9711

電話番号 03-3581-1101 内線 3231

C (続き) . 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
P, X	WO 2004/41543 A1 (ソニー株式会社) 2004. 05. 21, 全文, 全図 & JP 2004-155010 A	1-22
A	JP 59-89192 A (神崎製紙株式会社) 1984. 05. 23, 全文, 全図 & US 4529992 A	1
A	JP 61-205182 A (株式会社 巴川製紙所) 1986. 09. 11, 全文, 全図 (ファミリーなし)	1

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.